أسس كيمياء العناصر الانتقالية







أ. د. محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم

جامعة الأزهر



2008

أسس كيمياء العناصر الانتقالية

أ.د. محمـــد مجدي واصل

بسم الله الرحمن الرحيم

أسس كيمياء العناصــــر الانتقاليـــة

أ.د. محمـــد مجـــدي واصـــل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم

جامعة الأزهر

2008

الترقيم الدولي 977-6102-49-2
رقم الإيداع 2008/13871

أسس كيمياء العناصر الانتقالية

تأليف: أ.د محمد مجدى واصل

23 شارع الفريق محمد إبراهيم - متفرع من مكرم عبيد – مدينة نصر القاهرة ج.م.ع
تليفون : 22725312-22725376 -26706912 (02)
فاكس : 26706912(02)

الإهـــــــداء

إلى روح أبى وأمى.....

الى زوجتى وأولادى .....

الى أحفادى .....

(نور الدين ، ومحمد ، وجنى ، وحنين ، وروان)

الى كل الباحثين والدارسين ....

في مصر والعالم العربي ....

أ . د محمد مجدي واصل

بسم الله الرحمن الرحيم

" ربنا لا تؤاخذنا إن نسينا أو أخطانا "

صدق الله العظيم

اللهـــم ذكرنـــي ما نسيـــت

وعلمنـــي مـــا جهلـــت

وانفعني بما علمتني

يـــارب

- ما أحببت أن يكون معك في الآخـــرة فقدمـــه اليوم وما كرهت أن يكون معك في الآخـــرة فأتركه اليوم

- للعبد رب هو ملاقيه ، وبيت هو ســـاكنه ، فينبغي له أن يسترضي ربـــه قبـــل لقائـــه ويعمر بيتـــه قبل انتقالـــه إليـــه .

المقدمـــــة

نحن نعلم أن أغلب التفاعلات الهامة في الصناعة تتم بمساعدة العوامل الحفازة ، وهذه العوامل هي عادة عناصر انتقاليـــة أو مركبــات للعناصـــر الانتقالية . فنجد أن طريقة هابر لتخليق الأمونيا من النيتروجين والهيدروجين تتضمن عاملاً حافزاً يتكون من الحديد واوكسيد الحديد ، وان أكسدة الأمونيـــا الي اوكسيد النيتريك والمستعمل في تحضير حمض النيتريك تحفز بواســطة البلاتين أو البلاتين – روديوم ، وكذلك فان بلمرة زيجلر – ناتا التي تتضمن الايثلين والبروبين تحفز بواسطة مزيج يتألف من $TiCl_4$ ، $Al(C_2H_5)_3$.

ويحدث أيضاً في كثير من التفــاعلات المهمـــة بيولوجيـــاً بمســـاعدة البروتينات التي تلعب فيها ذرات العناصر الانتقالية أدواراً مهمة ، فعلي سبيل المثال تحتل ذرة الكوبلت مركز انزيمات B_{12} المرافقة ، وذرات الحديـــد ذات أهمية في هيموجلوبين الدم ، وكذلك الموليبدنيوم والحديد مشمول في انزيمات تثبيت النيتروجين .

وتبين أن ذرات العناصر الانتقالية في العوامل الحفازة تعمل بمثابـــة مواقع لمسك الفصائل المتفاعلة بوضعيات تسهل التفاعل وتعمل أيضاً بمثابـــة مصادر أو مقابر للالكترونات . ومن الواضح أن هذه الواجبات تمهد بقابليات العناصر الانتقالية علي تكوين مركبات تناسقية وقابليات هذه العناصر أيضـــاً علي معاناة تفاعلات الأكسدة والاختزال .

والعنصر الانتقالي هو أي عنصر يمتلك غلاف **d** الممتلئ جزئياً في إحدي حالات تأكسدة المعروفة ، والعناصر الانتقالية الداخلية هي التي تتميز بأغلفة **f** الممتلئة جزئياً . ولمركبات العناصر الانتقالية خصائص مميزة معينة تجعل من المناسب ان لم يكن من الضروري دراستها بصورة منفصلة عن مركبات عناصر المجموعات الرئيسية .

والعناصر الانتقالية صلدة وقوية وذات درجات انصهار عالية تكون السبائك مع بعضها البعض ، ومع فلزات اخري لها قابليات التوصيل الكهربي والحراري عالية ، ومن الخصائص المميزة الأخري نجد أن لكل عنصر انتقالي عدة حالات تأكسد ممكنة الحدوث ، ومركباتها ملونة في الغالب وكثير من مركباتها ذات صفات بارامغناطيسية ، كما يحدث علي أيوناتها غالباً بهيئة معقدات مع ليجاندات مختلفة ، وكذلك لمركباتها في أحيان كثيرة خصائص حفزية .

مما سبق يتضح لنا الأحمية الكبري في دراسة كيمياء العناصر الانتقالية وهذا ما حذا بنا أن نشرع وفي وضع هذا الكتاب " مبادئ كيمياء العناصر الانتقالية " وكذلك بذرة الكتب في المكتبة العربية في هذا الموضوع. وهذا الكتاب " أسس كيمياء العناصر الانتقالية " يحتوي علي ثمانيةِ أبواب وهي : العناصر الانتقالية (السلسلة الأولي) – العناصر الانتقالية الداخلية – طرق عامة لتحضير مركبات العناصر الانتقالية البسيطة – كيمياء العناصر الانتقالية – الانتقالات الالكترونية والخصائص المغناطيسية للعناصر الانتقالية – ثبات حالات التأكسد للعناصر الانتقالية من

خـــلال التناســق – حركية وميكانيكيـــة تفاعـــلات معقـــــدات العناصـــر الانتقالية – ميكانيكيـــة تفاعلات أيـــون المعقد في العناصر الانتقالية.

ونري أن وضع هذا الكتاب ضروري ملحة ، وذلك ليسد الثغرة فـــي المكتبة العلمية العربية في مجل تخصصه ، ولكن تضيق اللغة العربية عـــن استيعاب التطورات العلمية الحديثة ، بل تشهد مواكبتها في طواعية ويســـر . ونرجو أن نكون قد أسهمنا بقسط متواضع في هذا الميدان راجين المولي عز وجل أن يوفقنا دائماً الي أن نكون عند حسن ظن طلاب العلم والباحثين والله ولي التوفيق ،

والله ولي التوفيق .

أ . د. محمـــد مجدي واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
بكلية العلوم – جامعة الأزهر

الباب الأول
العناصر الانتقالية [السلسلة الأولي]

الباب الأول

العناصر الانتقالية (السلسلة الأولي)

" العنصر الانتقالي " يشير إلى المجاميع الثلاث للعناصر في الطائفة الثامنة من جدول مندليف، وهى العناصر .

Fe	**Co**	**Ni**
Ru	**Rh**	**Pd**
Os	**Ir**	**Pt**

وهذه العناصر تظهر بعض التشابه مع العناصر السابقة لها واللاحقة، أي أنها توصل الأنصاف الأولى للسلاسل الطويلة بالأنصاف الثانية .

وبعبارة أخرى، أن هذه العناصر، كما يوحي أسمها، تمثل انتقالاً بين العناصر الممثلة ذات الكهرموجبية العالية جداً مثل عناصر الغلاف **S** والعناصر الممثلة ذات الكهرموجبية المنخفضة جداً مثل عناصر الغلاف **P** .

وهذا المصطلح في الوقت الحاضر يستعمل بمفهوم أوسع ليشمل اغلب عناصر الغلاف **d** من الجدول الدوري الحديث . وفي بعض الأحيان يشار إلى جميع عناصر الغلاف **d** بمثابة عناصر أو فلزات انتقالية، غير أنه يفضل أن يقتصر هذا المصطلح على تلك الفلزات التي تحتوي على مدارات **d** الممتلئة جزئياً فقط . وبموجب هذا التفسير هنالك ثلاث سلاسل من العناصر الانتقالية . تبدأ السلسلة الأولى من فلز **Sc** وتنتهي بفلز **Ni**، وتبدأ الثانية بفلز **Y** وتنتهي **Pd**، وتبدأ الثالثة بفلز **La** وتنتهي بفلز **Pt** .

وعناصر النحاس والفضة والذهب بعض نقاط التشابه المشتركة مع الفلزات الانتقالية، وهي لهذا السبب تعد من ضمن الفلزات الانتقالية . أما فلزات الخارصين والكادميوم والزئبق فلها نقاط تشابه محدودة جداً مع الفلزات الانتقالية . وجميع أغلفة d فيها ممتلئة كلياً بحيث لا تشترك في التفاعلات الكيميائية أو لا تشترك في تكوين الروابط الكيميائية . يبين الجدول التالي الفلزات الانتقالية في سلاسلها الثلاث .

سلاسل الفلزات الانتقالية

الطائفة في الجدول الدوري	السلسلة الانتقالية الاولى	السلسلة الانتقالية الثانية	السلسلة الانتقالية الثالثة	عدد إلكترونات 3d
III A	Sc		La	1
IV A	Ti	Y	Hf	2
V A	V	Zr	Ta	3
VI A	Cr	Nb	W	5
VII A	Mn	Mo	Re	5
	Fe	Tc	Os	6
VIII	Co	Ru	Ir	7
	Ni	Pd	Pt	8
IB	Cu	Ag	Au	10
IIB	Zn	Cd	Hg	10

وتمتلك ذرات فلزات السلسلة الاولى الكترون 4S واحداً أو أثنـــين، ويعاد نفس النمط تقريباً لاغلفة 4d و 5s واغلفة 5d و 6s فـــي السلســلتين الانتقاليتين الثانية والثالثة على التوالي . ونجد أن توفر الكترونات d وكــذلك الكترونات s هو الذي يضفي على الفلزات الانتقالية خصائصها المميزة .

وعند إمعان النظر في الجدول السابق نستطيع أن نقول أن العناصــر الانتقالية ومن بينها عناصر الطائفة IB تمتلك اغلفة d ممتلئـــة جزئيـــاً فـــي الحالات الآتية .

(1) في الذرات المتعادلة (Sc,Ti,Y,Zr......) .

(2) في إحدى حالات التأكسد المألوفـــة للعنصـــر، وهـــذا التعمـــيم يبـــرر شمول عناصر الطائفة IB مع العناصر الانتقالية . فالنحـــاس Cu (II) يعد بحالة التأكسد هـــذه مـــن العناصـــر الانتقاليـــة لامتلاكـــه تركيبـــاً الكترونياً وهو $3d^9$.

وفي هذا التركيب الالكتروني تعد اغلفة d ممتلئة جزئياً . وباستعمال نفس التبرير يعد كل من الفضة في حالة التأكسد Ag (II) والذهب في حالة التأكسد Au (III) من العناصر الانتقالية.

(3) في الذرات المتعادلة أو في حالة تأكسد معينة ولاحظ على سبيل المثـــال عدد الكترونات d في السلسلة الأولى ، فالحديد مثلاً يعد مـــن العناصـــر الانتقالية وهو ذرة متعادلة $4s^2$ $3d^6$ ، كما يعد من العناصر الانتقالية وهو بحالة التأكسد Fe(II) $3d^6$ أو بحالة التأكسد Fe (III) $3d^5$.

وتشمل الدورتان السادسة والسابعة الطويلتان في الجـــدول الـــدوري الحديث على عناصر تمتلك اغلفة f ممتلئة جزئياً اما في ذراتها المتعادلـــة أو

في احدى حالات تأكسدها المألوفة . ويشار إلى هــذه العناصــر بعناصــر الغلاف **f** وتسمى بالعناصر الانتقالية الداخلية .

وتشمل هذه العناصر سلسلة اللانثانات وتبدأ بالعنصر **Ce** ذي العــدد الذري **58** وتنتهي بعنصر **Lu** ذي العدد الذري **71** .

وتشمل أيضاً سلسلة عناصر الاكتانات التي تبــدأ بالعنصــر **Th** ذي العــدد الذري **90** وتنتهي بأحدث عنصر مكتشف في وقتنا الحاضر وهــو عنصــر لورانسيوم **Lw** ذو العدد الذري **103** .

ونظراً للتشابه في السلوك الكيميائي والفيزيائي الذي يبديه عنصر **La** وعدده الذري **57** يفضل في بعض الاحيان دراسة الكيميــاء الخاصــة بــه مع كيمياء عناصر اللانثانات رغم الامتلاء الجزئي لاغلفة **d** فيه ($6s^2$ $5d^1$) ويدرس للســبب نفســه، عنصــر **Ac** وعــدده الــذري **89** مــع سلســلة عناصر الأكتانات .

ولعناصر اللانثانات والأكتانات نقطة تشــابه عامــة مــع عناصــر الطائفة **IIIA (La,Y,Sc)** وهي أن لهذه العناصــر جميعــاً حالــة تأكســد واحدة مهمة وهي حالة التأكسد +3 . ولهذا السبب يُــدرس عنصــراً **Y,Sc** احياناً مع عناصر اللانثانات .

وتوجد ضمن كــل سلســلة مــن العناصــر الانتقاليــة تشــابهات واضحة المعالم بين عناصــرها . ومثــل هــذه التشــابهات لا توجــد فــي دورات العناصر الممثلة، وتكمن التشابهات بين العناصر الانتقالية في تشــابه التركيب الالكتروني والحجوم . وان هذه التشابهات تكون أكثر وضوحاً بــين العناصر الانتقالية الداخلية .

ولا شك أن الأختلاف في التركيب الالكتروني والاختلاف في بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية، أملى علينا إتباع تسمية مختلفة لعناصر الغلافين d (العناصر الانتقالية الرئيسية) و f (العناصر الانتقالية الداخلية) .

ولتفسير الاختلاف في نقاط التشابه بين العناصر الانتقالية الداخلية من جهة والعناصر الانتقالية الرئيسية من جهة أخرى، يلاحظ في العناصر الأخيرة ان مدارات d والممتلئة جزئياً تبرز فيها أو تنتأ إلى خارج محيط ذراتها أو ايوناتها بحيث أن الالكترونات التي تشغلها تتأثر بشدة وتؤثر فيما يحيطها .

ولهذا السبب فإن عدداً من خصائص ايون معين ذي غلاف d الممتلئ جزئياً تعتمد على ترتيب الالكترونات في هذه المدارات . اما في عناصر اللانثانات فيلاحظ عكس ذلك .

ان مدارات 4f الممتلئة جزئياً فيها بحجبها عن المؤثرات الخارجية (أو يغطيها أو يحميها) الالكترونات الموجودة في مدارات 5p,5s . والتشابه في سلوك عناصر اللانثانات، ذلك لأن مدارات 5f (في الاكتانات) تكون اكثر تأثراً بالمحيط الخارجي من مدارات 4f (في اللانثانات) .

وتتغاير خصائص العناصر الانتقالية بصورة ملحوظة من طائفة الي اخري ومع ذلك، فاذا اريد دراستها بصورة مجتمعة فانها تتصف عموماً بصلادة كبيرة وبكثافات عالية وحجوم ذرية منخفضة ودرجات غليان وانصهار عالية،وقابلية علي تكوين السبائك مع بعضها وكذلك مع بعض العناصر الممتلة الاخري .

وفي هذا الجدول نجد بعض خصائص عناصر السلســلة الانتقاليــة الأولي كما يلي :

بعض خصائص عناصر السلسة الانتقالية الأولي

	نصف قطر الايون $(A)M^{+2}$	نصف القطر الفلزي (A)	الكثافة (غم / سم^3)	طاقة التأين الأول (ev)	طاقة التأين الثاني (ev)	طاقة التأين الثالث (ev)
Sc	-	1.60	3.0	6.54	12.80	24.76
Ti	0.90	1.324	4.49	6.83	13.57	22.14
V	0.88	1.224	5.98	6.74	14.65	29.7
Cr	0.84	1.172	7.2	6.76	16.49	31.00
Mn	0.80	1.26	7.21	7.43	15.46	33.75
Fe	0.76	1.165	1.86	7.83	16.2	30.63
Co	0.74	1.157	8.83	7.80	17.04	33.48
Ni	0.73	1.149	9.80	7.61	18.16	36.16
Cu	0.72	1.35	8.94	7.72	20.29	36.70
Zn	0.72	1.31	7.13	9.39	17.96	40.00

ولغرض تبويب دراسة هذه العناصر ندرس الخصائص التالية:-

1- التركيب الالكتروني للذرات والايونات
2- التشابه في الصفات الفيزيائية
3- حالات التأكسد المختلفة
4- تكوين ايونات ومركبات ملونة
5- الصفات البارامغناطيسية لايوناتها وذراتها
6- الخصائص الحفزية لايوناتها
7- تكوين المركبات الخلالية
8- تكوين المركبات المعقدة للعناصر الانتقالية .

أولاً: التركيب الالكتروني للذرات والايونات :

لابد من دراسة العوامل التي تحدد التركيب الالكتروني لذرات العناصر الانتقالية وايوناتها.تبني مناقشاتها علي الحجب الذي توفره مجموعة من الالكترونات الي الكترون معين عن تأثير شحنة النواة.

وبتعبير آخر،ان الكتروناً واحداً قد يساعد في تحديد المدار الذي يشغله إلكترون آخر ليس فقط بهذه الطريقة غير المباشرة وإنما بسبب الأثيرات المتبادلة المباشرة بين الالكترونات أيضاً.

وفي الواقع أن هذه التأثيرات المتبادلة هي التي تسبب اختلافات الطاقة بين الحالات المختلفة المشتقة من نفس التركيب الالكتروني.

فعلي سبيل المثال ،اذا كانت طاقتنا مدارين لا تختلفان الا بكمية تساوي او تقل عن الطاقة الناشئة من التأثيرات المتبادلة بين الالكترونات، صبح من الصعب تخمين التراكيب الالكترونية من مجرد تصور تسلسل طاقة هذين المدارين.

وأحد أهم الأمثلة من هذا النوع هو الثبات الخاص التي تتمتـــع بـــه تراكيب الكترونية تكون المدارات فيها أما ممتلئة كلياً او نصف ممتلئة وهي حالات تتصف برمز الحالة S لان L = O وهذا الثبات الخاص ناتج عـــن طاقة التبادل **exchange energy** الكبيرة .

ونجد ان ذرتي الكـــروم والنحـــاس فـــي حالـــة الســـكون تتخـــذان التـــركيبين الالكتـــرونيين $3d^5 4s^1$ و $3d^{10} 4s^1$ علـــي التـــوالي،وفي هذين العنصرين يستعار احد الالكترونات من مدار ذي طاقة مشـــابهة وهـــو مدار **4s** لكي يتم بلوغ الغلاف النصف الممتليء في **Cr** والغلاف الممتلـــيء في **Cu** .

وفي السلسلة الثانية للعناصر الانتقالية يصبح الشذوذ اكثر تعقيداً كما تبينه التراكيب الالكترونية بالجدول التالي:

العنصر / المدار	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pb	Ag	Cd
5s	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4d	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10

وهنا يصعب تقديم تعليل بســـيط لهـــذا الشـــذوذ،لان كلتـــا قـــوتي نواة – الكترون ، والكترون – الكترون تلعـــب دورهـــا فـــي تحديـــد هـــذه التراكيب الالكترونية.

فعلي الرغم من ان تفضيل الغلاف **4d** الممتليء واضح عند نهايـــة السلسلة وان عنصري **Nb** ،**MO** يفضلان تركيب الغلاف نصف الممتلـــيء ،فإننا نجد ان التركيب الالكتروني لعنصر **Tc** لا يعتب هذا التفضيل عـــاملاً حاسماً عبر هذه السلسلة من العناصر الانتقالية.

ولابد هنا من تقديم تعليل بسيط يفسر الثبات الخاص لاغلفة نصف ممتلئة واخري ممتلئة ،ان اضافة الكترون خامس الي ايون d^4 تجعله يتخذ برماً موازياً لبرم الالكترونات الاربعة،ولهذا السبب لا يكتسب هذا الالكترون ثبات من قبل طاقة التبادل علي الاطلاق.

نستخلص من هذا المثال ان التركيب الالكتروني d^5 يقاوم بشدة إضافة الكترون جديد كما يقاوم فقدان احد الكتروناته.

وهذا هو ما نعنيه بثبات الغلاف نصف الممتليء،وليس لهذا التعليل اية علاقة بقوة رابطة فلز–ليجاند ،وباستعمال تعليل مماثل نفسر ثبات الغلاف الممتليء.

مثـــال (1) :

نلاحظ التراكيب الالكترونية الاتية لبعض عناصر اللانثانات المبينة،يتخذ عنصر **Gd** التركيب الالكتروني المشار اليه أدناه بدلاً من التركيب الالكتروني $6s^2\ 5d^0\ 4f^8$ المتوقع .علل ذلك.

العنصر / المدار	Sm	Eu	Gd	Tb
6s	2	2	2	2
5d	0	0	1	0
4f	6	7	7	9

الحـــل :

في عنصر **Gd** ينحي احد الالكترونات من مدار **4f** الي مدار آخر ذي طاقة مشابهة وهو مدار **5d** لكي يتم الحفاظ علي ثبات غلاف **4f** نصف الممتليء.

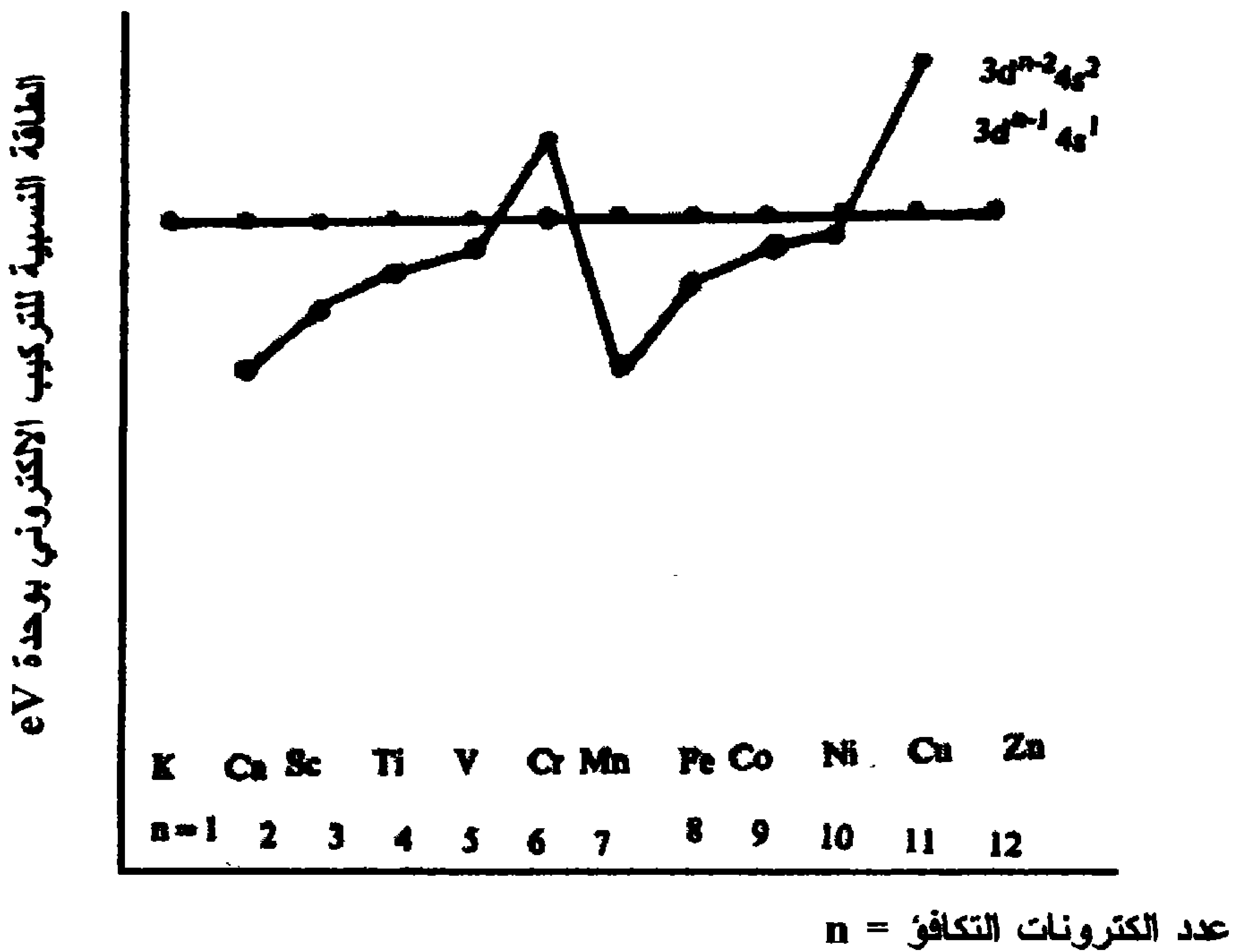
ومن المفيد أيضا ان نشير الي ان التأثيرات المتبادلة بين الالكترونات وكذلك التغيرات الحاصلة في الشحنة الكلية للنواة،جميعاً يلعب دوراً في تحديد التراكيب الالكترونية للايونات وتفضيل تركيب الكتروني معين علي تركيب الكتروني اخر.

ان امتلاء مدار **3d** قبل مدار **3d** لا يخولنا القول بأن مدار **4S** هو اكثر استقراراً (اقل طاقة) علي الدوام من مدار **3d** ،اذ لو كان الأمر كذلك ،لوجب علي الفلزات الانتقالية ان تتأين بفقدان الالكترونات من مدارات **3d** قبل فقدانها من مدار **4s** .

ان الواقع يؤيد انها تتأين بفقدان الالكترونات من مدار **4S** اولاً الكترون – نواة وتنافر الكترون –الكترون،وحجب الالكترون عن قوة جذب النواة من قبل الالكترونات الاخري،وقوي التبادل هي التي تحدد ثبات تركيب الكتروني معين.

وعند رسم العلاقة بين الطاقات النسبية للتراكيب الالكترونية (بوحدة **ev**) وعدد الكترونات التكافؤ(**n**) في الشكل التالي نستطيع بسهولة ان نقرر بصورة تقريبية التركيب الالكتروني الاكثر استقراراً عبر السلسلة الانتقالية الاولي وكذلك معرفة حالة التأكسد الاكثر استقراراً لايوناتها.

ويلاحظ في الشكل التالي ان طاقة مدار **4s** المحتوي علي الكترون واحد اتخذت بصورة اختيارية مساوية الي الصفر. يلاحظ ان التركيب الاكثر استقراراً لعنصر **Sc** هو $3d^1\ 4s^2$ ونجد الطاقة سالبة ، واذا ما أزيد إزالة احد الكترونات تكافؤه، فان هذا الالكترون يزال من مدار **4s** وليس من مدار **3d** .



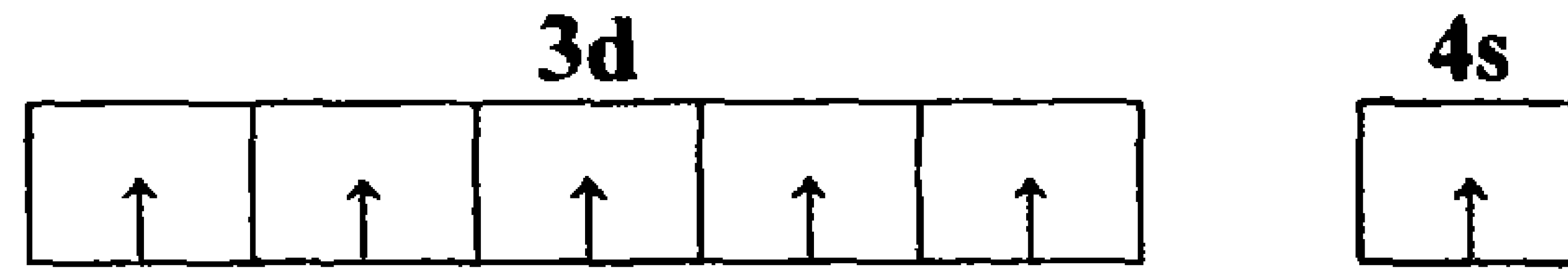
علاقات الطاقات النسبية للتراكيب الالكترونية المختلفة بعدد الكترونات التكافؤ

وان عملية هذا التحول توصف بالتغير $3d^1\ 4s^2 \rightarrow 3d^1\ 4s^1$ وليس بالتغيير $3d^1\ 4s^2 \rightarrow 4s^2$ ، واذا ما وصلنا الي عنصر Cr نجد ان التركيب الاكثر استقراراً هو $3d^5\ 4s^1$ وليس $3d^4\ 4s^2$.

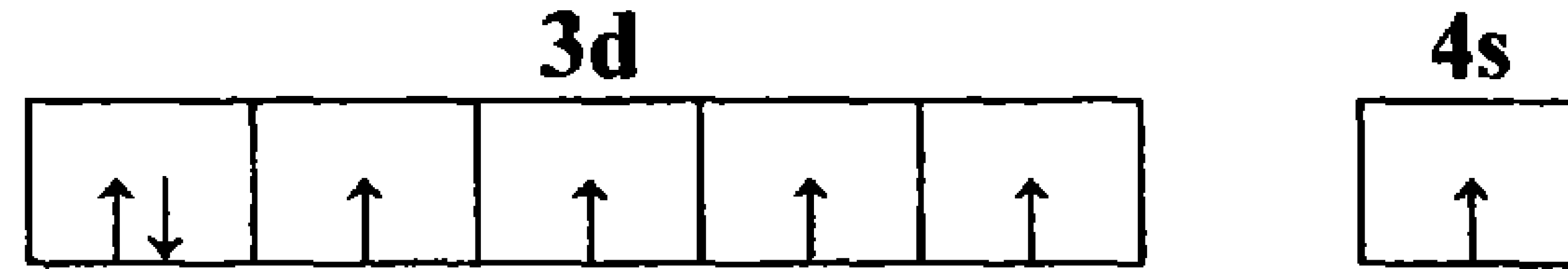
وهذا ما نلاحظه أيضاً في عنصر Cu حيث يفضل التركيب الالكتروني $3d^{10}\ 4s^1$ في حالة السكون علي التركيب الالكتروني $3d^9\ 4s^2$ ،لان التركيب الالكتروني الأخير ، كما يتضح من الشكل السابق اعلي طاقة بكثير من التركيب الالكتروني الاول.

أما عناصر Ni , Co , Fe , Mn فتفضل في حالة السكون التركيب الالكتروني $3d^{n-2}\ 4s^2$ لأنه يمثل حالات طاقة اقل من

التركيب الالكتروني $3d^{n-1}4s^1$ فعلي سبيل المثال،ان عنصر **Mn** في حالة السكون يفضل التركيب الالكتروني (1)



علي التركيب الالكتروني (2)

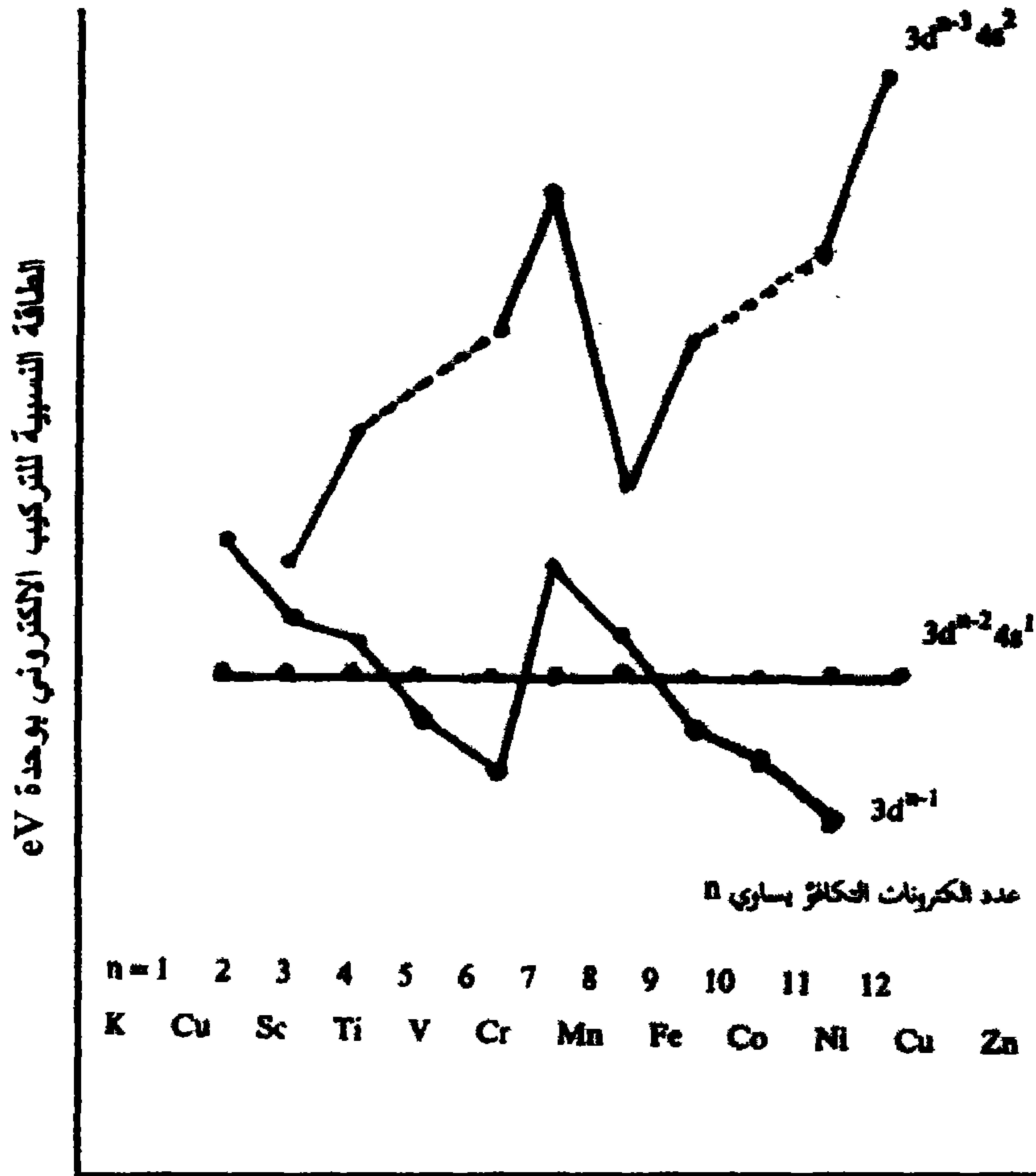


وذلك لان التركيب الالكتروني الثاني يتضمن حالة طاقة اعلي تتمثل بالتنافر الحاصل بين الكترونين موضوعين في مدار **3d** واحد ذي صفات اتجاهية عالية.

وإذا ما نظرنا الي التركيب الالكتروني الاول الذي يفضله عنصر **Mn** في حالة السكون،نجد انه يمثل برمز الحالة **S** لان **L = O** اما التركيب الالكتروني الثاني فيمثل برمز حالة الطاقة الاعلي **D** لان **L = 2** .

وعلي غرار الشكل السابق نلاحظ ان الشكل التالي هو الاخر يبين التراكيب الالكترونية الأكثر استقراراً لحالة تأكسد معينة عبر سلسلة العناصر الانتقالية الاولي، وهي حالة التأكسد +1 .

وعلي العموم،ان التركيب الالكتروني $3d^{n-3}\ 4s^2$ المعطي في المنحني الاعلي من هذا الشكل يمثل حالة طاقة عالية لانتباهها هذه الايونات لانه يصور عملية التأين وكأنها نحصل بفقدان الالكترون من مدار **d** . ويمكن القول ان هذا المنحني يمثل حالة اثارة لهذه الايونات .



علاقات الطاقات النسبية للتراكيب الالكترونية للأيونات بعدد الكترونات التكافؤ

وإذا ما نظرنا الي المنحنيين الممثلين بالتركيبيين الالكترونيين $3d^{n-1}$ و $3d^{n-2}\,4s^1$ نجد ان الاتجاه العام لتكوين هذه الايونات يتم بعملية فقدان احد الكترونات مدار 4s بما ينسجم مع عدد اكبر من الالكترونات في مدارات 3d وعدد اصغر في مدار 4s .

غير ان الأمر لا يجري بهذه البساطة دائماً ، فعلي سبيل المثال، نعلم ان التركيب الالكتروني لذرة V في حالة السكون هو $3d^3 4s^2$ ،وإذا ما أريد

تكوين ايون V^+ بفقدان احد الكتروني **4s**، يكون التركيب الالكتروتي بعد فقدان الالكترون هو $3d^3\ 4s^2$.

وبرغم ذلك نجد ان التركيب الالكتروني المفضل لهذا الايون هو $3d^4$ (اي $3d^{n-1}$) نعيد الي الاذهان قولنا السابق بان محصلة التأثير الكلي لجميع القوي العاملة هي التي تحدد ثبات تركيب الكتروني معين.

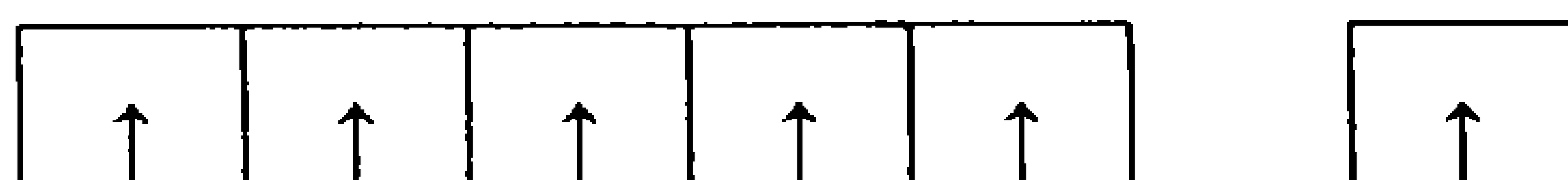
<u>**مثـــال (2) :-**</u>

يمكن ان نكتب لايون Mn^+ التراكيب الالكترونيـــة (1) $3d^4\ 4s^2$ (2) $3d^5\ 4s^1$ (3) $3d^6$ ما هو التركيب الالكتروني االاكثر استقراراً ولماذا ؟

<u>**الحـــل :-**</u>

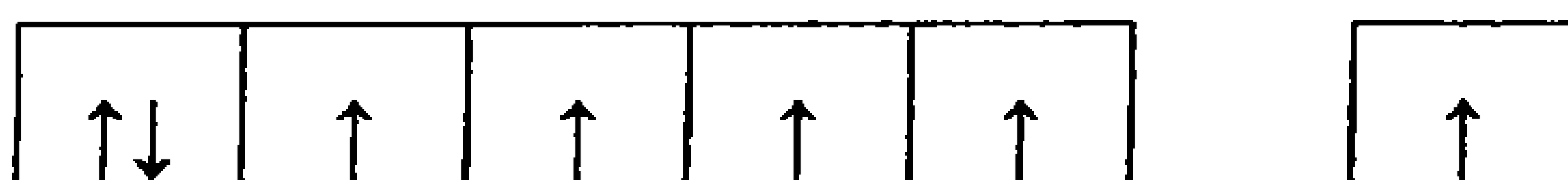
التركيب الالكتروني (1) يمثل فقدان احد الالكترونات من مدار **d**، وتلـــك حالة طاقة عالية .

التركيب الالكتروني (2)



يمثل برمز الحالة ^7S وهي حالة ذات تعددية كبيـــرة ولهـــا **L = O** وهـــذا التركيب يمثل جميع المدارات وهي نصف ممتلئة.

اما التركيب الالكتروني (3)



فيحتوي علي الكترونين في مدار واحد ذي صفات اتجاهية عاليـــة.
وبسبب التنافر بين هذين الالكترونين تكون طاقـــة هـــذا التركيـــب عاليـــة.

ان رمز الحالة هنا هو ^{5}D ،وهي حالة ذات تعددية اقــل وقيمــة L اكبــر من التركيب الالكتروني (2) ..

<u>مثـــال (3) :-</u>

اختر من بين التراكيب الالكترونية الاتية التركيب الاكثر استقراراً.

(1)	↑	↑	↑			↑↓
(2)	↑	↑	↑	↑		↑
(3)	↑	↑	↑	↑	↑	

<u>الحـــل :-</u>

هذه هي بعض التراكيب الالكترونية المحتملة لايون Cr^{+} التركيبان الالكترونيان(1) و(2) غير محبذين ويخالفان قاعــدة هونــد مــن حيــث ان التركيب الالكتروني الاول يضع الكترونين في مدار 4s .

وهذا المدار يكون اعلي طاقة من مدار 3d في الوقت الذي يحتــوي علــي مدارين شاغرين.وتستعمل نفس المناقشة لالغاء التركيب الالكتروني(3) هــو الأكثر استقراراً ويمثل برمز الحالة ^{6}S ..

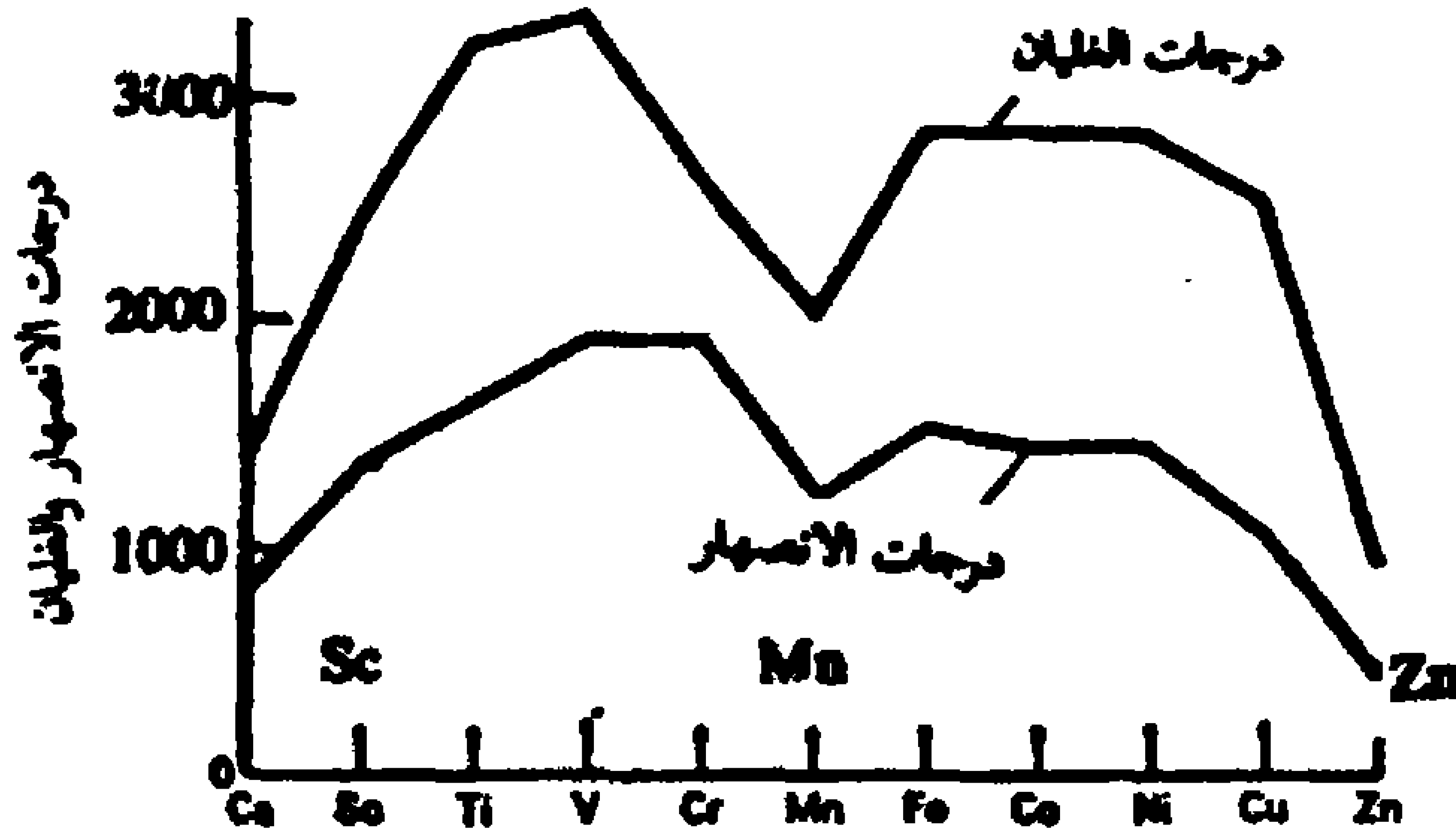
<u>ثانياً : مدي التشابه في الصفات الفيزيائية :</u>

لا تختلف الصفات الفيزيائية لهذه العناصر كثيراً وان كثيراً من هــذه الصفات تتغير بأتجاه منتظم.

<u>أولاً : الخاصية الفلزية:-</u>

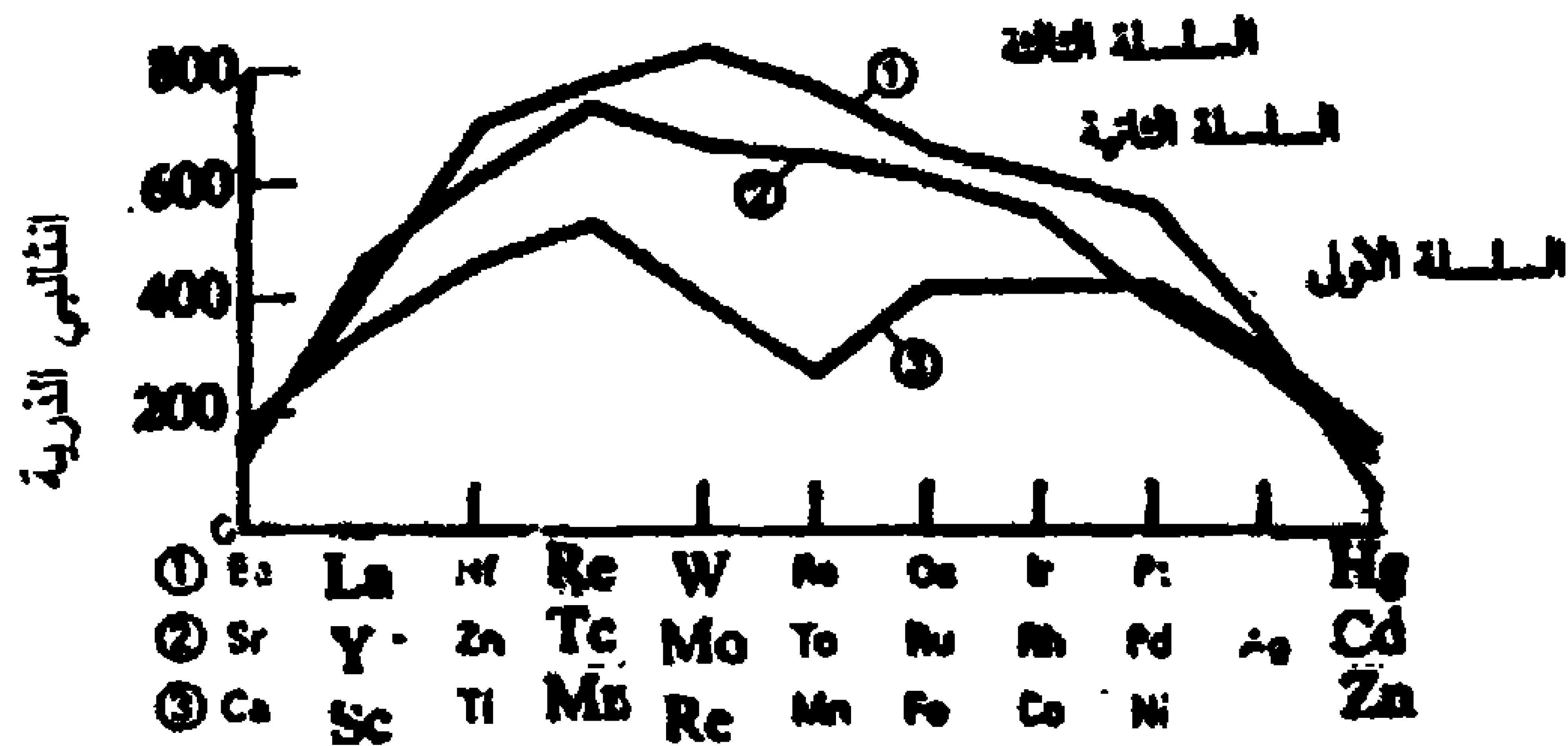
تعد العناصر الانتقالية فلزات حقيقيــة ويستعمــل الكثيــر منها في

مجـــالات صناعية مختلفة.وذكرنا انها فلزات صلدة وقوية ولماعة ولها درجات انصهار وغليان عالية كما في الشكل التالي :



درجات انصهار وغليان السلسلة الأولي للفلزات الانتقالية (c^0)

ان إنثالبي التذرية لهذه الفلزات عال ايضاً ولهـــا قابليـــة انضـــغاط منخفضة. وهذه الخصائص توحي بترابط معدني بين ذرات هذه الفلزات في التركيب الفلوري كما في الشكل التالي :



انثالبي التذرية للفلزات الانتقالية ($kJmole^{-1}$)

ويرجـــع التـــرابط المعـــدني القوي،ولـــو جزئيـــاً فـــي الاقـــل،الي تـــوفر الكترونـــات d .فالصـــوديوم مثلاً،الـــذي نجـــده طريـــاً وذا قابليـــة

انضغاط عالية،للترابط المعدني الكترونة الوحيد الموجود في مدار 3S .

لكن الحديد يوفر الكترونين من مدار4s وستة الكترونات كحد أقصي من مدارات 3d ومن ناحية أخري ،يلاحظ ان الفلزات الانتقالية تظهر قابليات توصيل حرارية وكهربائية عالية.

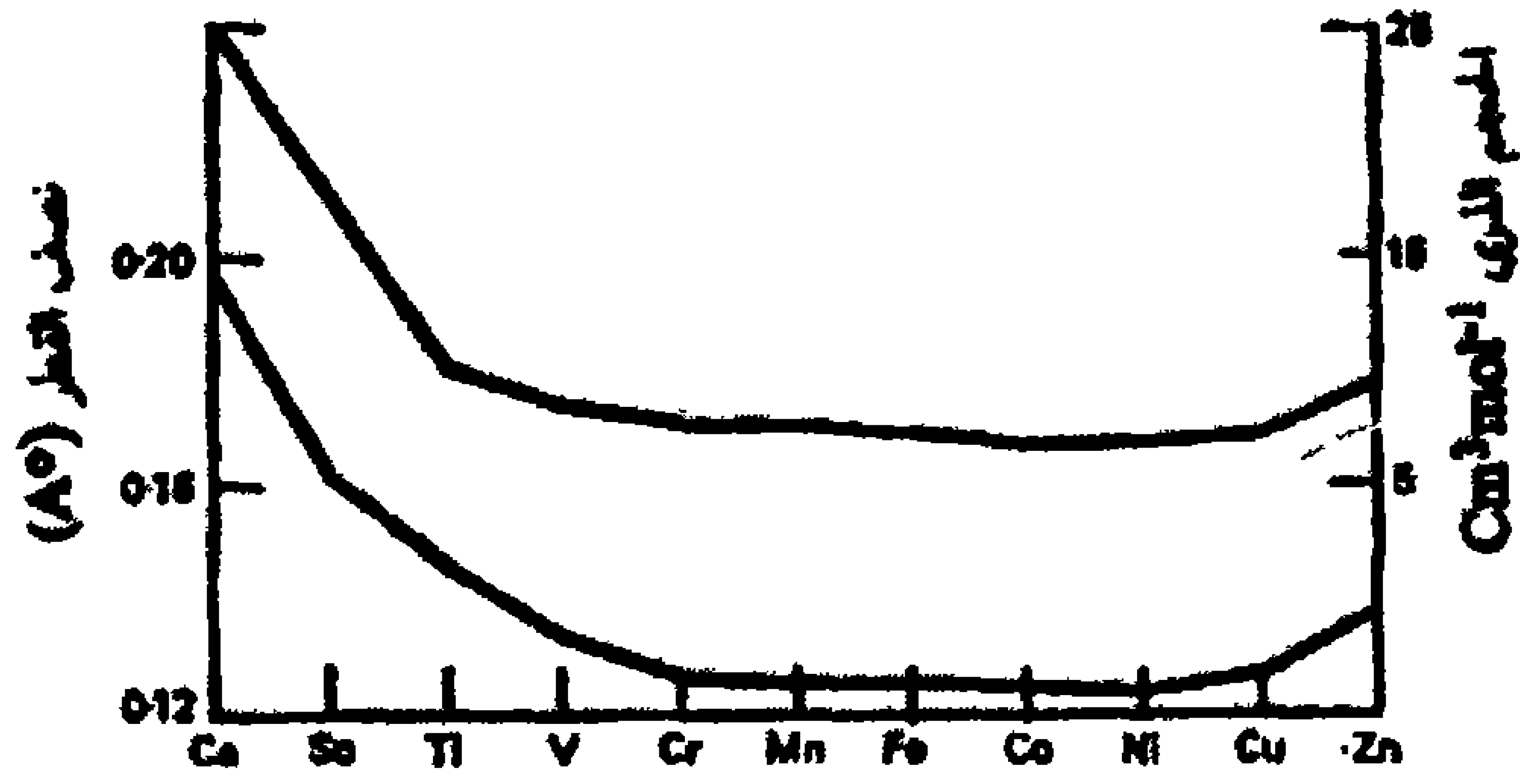
ثانياً : التركيب البلوري :-

تتخذ العناصر الانتقالية اشكالاً بلورية مختلفة .يمكن ان يتخذ بعضها الشكل المكعبي ذا الوجه المركزي،وبعضها الشكل المكعبي ذا الجسم المركزي والبعض الاخر يتخذ الشكل السداسي ذا الرص المتقارب.

واغلب هذه الفلزات يوجد باشكال متآصلة **Allotropes** وهي تكون السبائك بسهولة مع بعضها او مع بعض العناصر الممثلة االاخري.وخاصية تكوينها للسبائك تعزي الي حد ما الي انصاف اقطارها الفلزية المتشابهة تقريباً.

ثالثاً : نصف القطر الفلزي والكثافة والحجم الذري :-

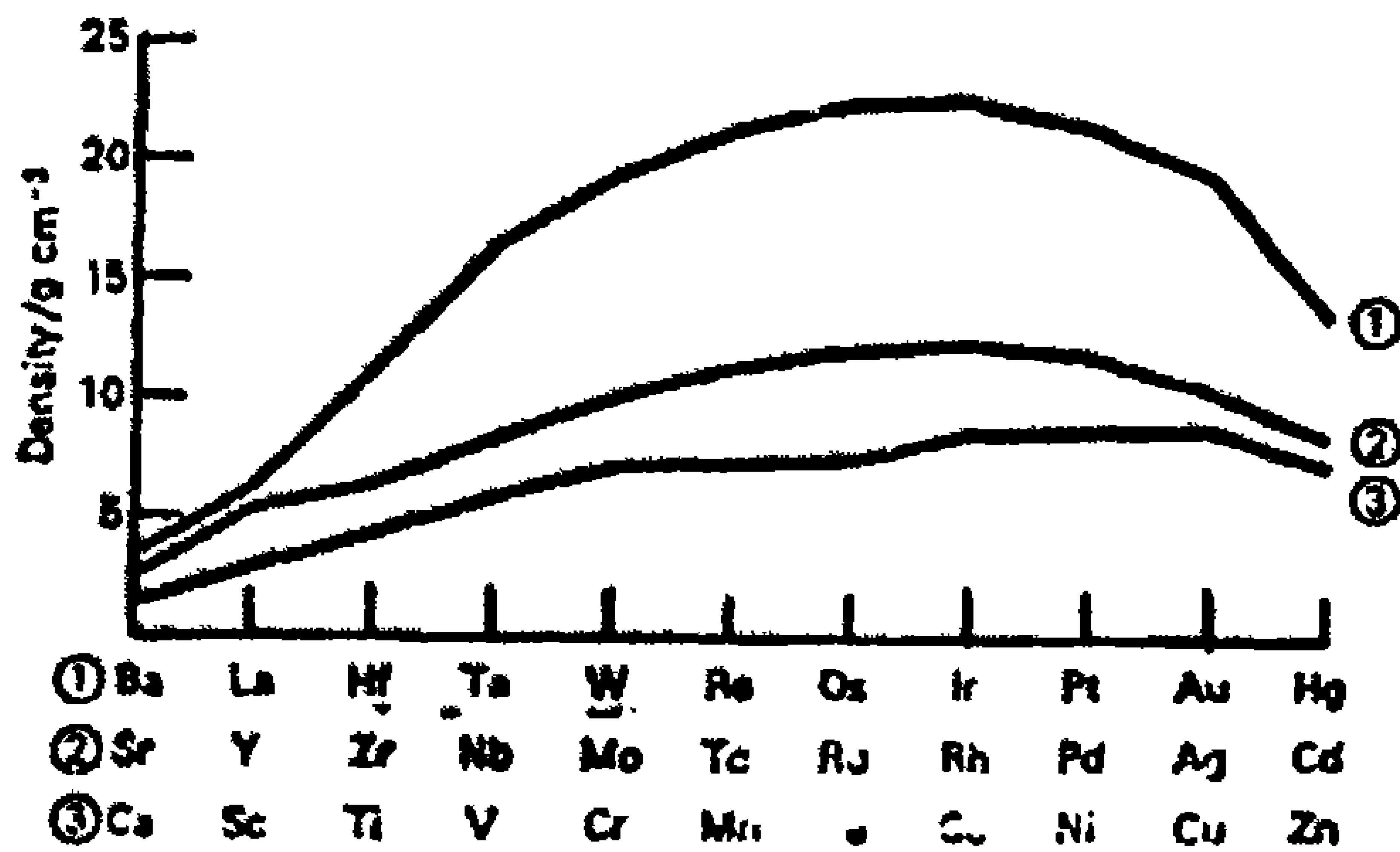
يتناقص نصف القطر الفلزي ابتداءاً من عنصر**Sc** الي عنصر**Ni** ،ويبدو لاول وهلة ان اضافة الالكترونات تزيد من نصف القطر الفلزي(التساهمي)،وغير ان اضافة الالكترونات تحدث في مدار داخلي (المدارات التي يعلوها مدار الممتليء- هذا بالنسبة لفلزات السلسلة الانتقالية الاولي) كما في الشكل التالي :



أصاف الأقطار الفلزية (المنحني الأسفل) والحجوم الذرية (المنحني الأعلي)
لسلسلة الفلزات الانتقالية الأولي

ويصاحب هذه الإضافة ازدياد في الشحنة النووية المؤثرة ابتداءاً من عنصر **Sc** الي عنصر **Ni** . والزيادة الحاصلة في الشحنة النووية المؤثرة هي المسئولة عن النقصان الطفيف في نصف القطر الفلزي الملاحظ عبر السلسلة الواحدة للفلزات الانتقالية.

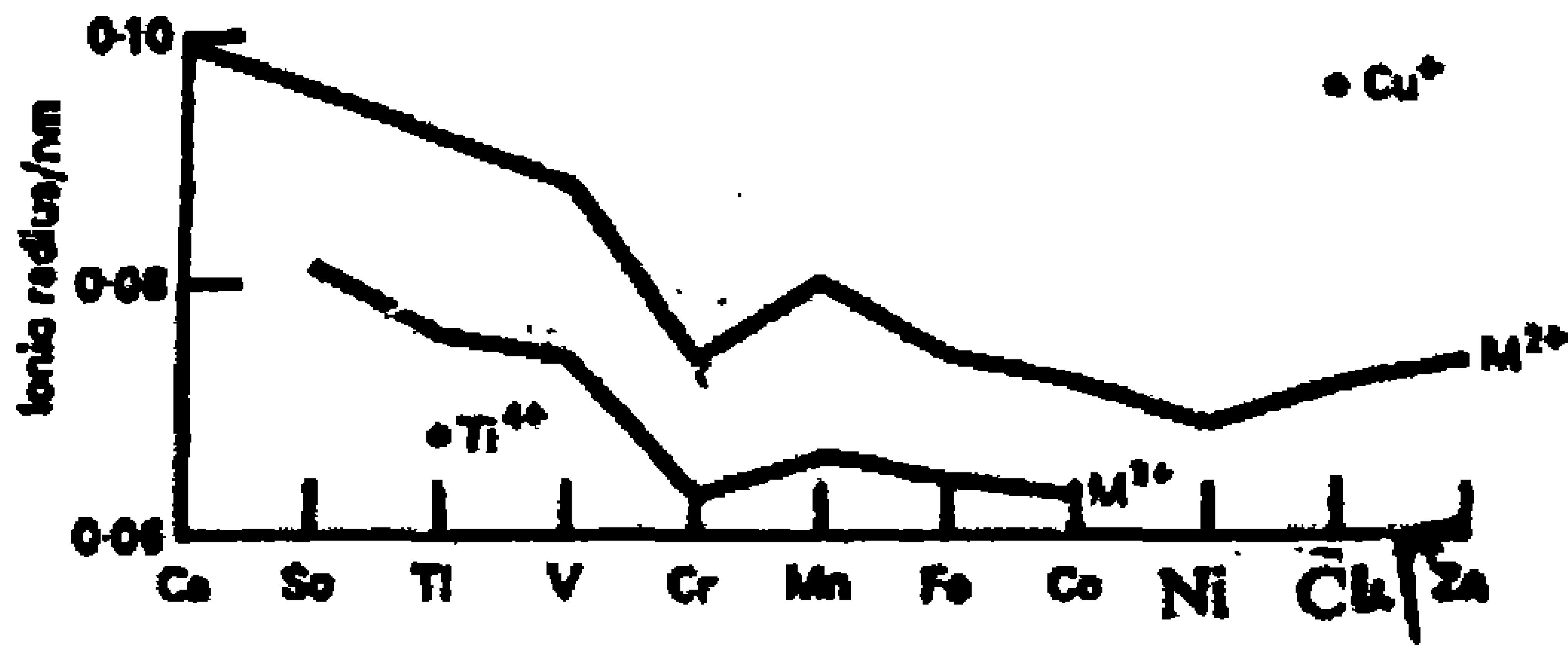
ان نقصان نصف القطر المقترن بزيادة شحنة النواة،وبالتالي زيـــادة الكتلة الذرية يسبب زيادة في الكثافة ونقصاناً في الحجم الذري ابتداء من **Sc** الي **Ni** (لاحظ الشكلين السابق والتالي) :



كثافـــــة الفلــــزات الانتقاليــــة

رابعاً : نصف القطر الأيوني والتماثل في البنية :

يلاحظ نقصان منتظم ضئيل في انصاف اقطار الايونات ذات الشحنة المتشابهة اببتداء من Sc الي Ni وبرغم ذلك،يتشابه كثير من الايونات من حيث الحجم وخاصة في مركباتها المتماثلة في البنية **isomorphous** كما في الشكل التالي :

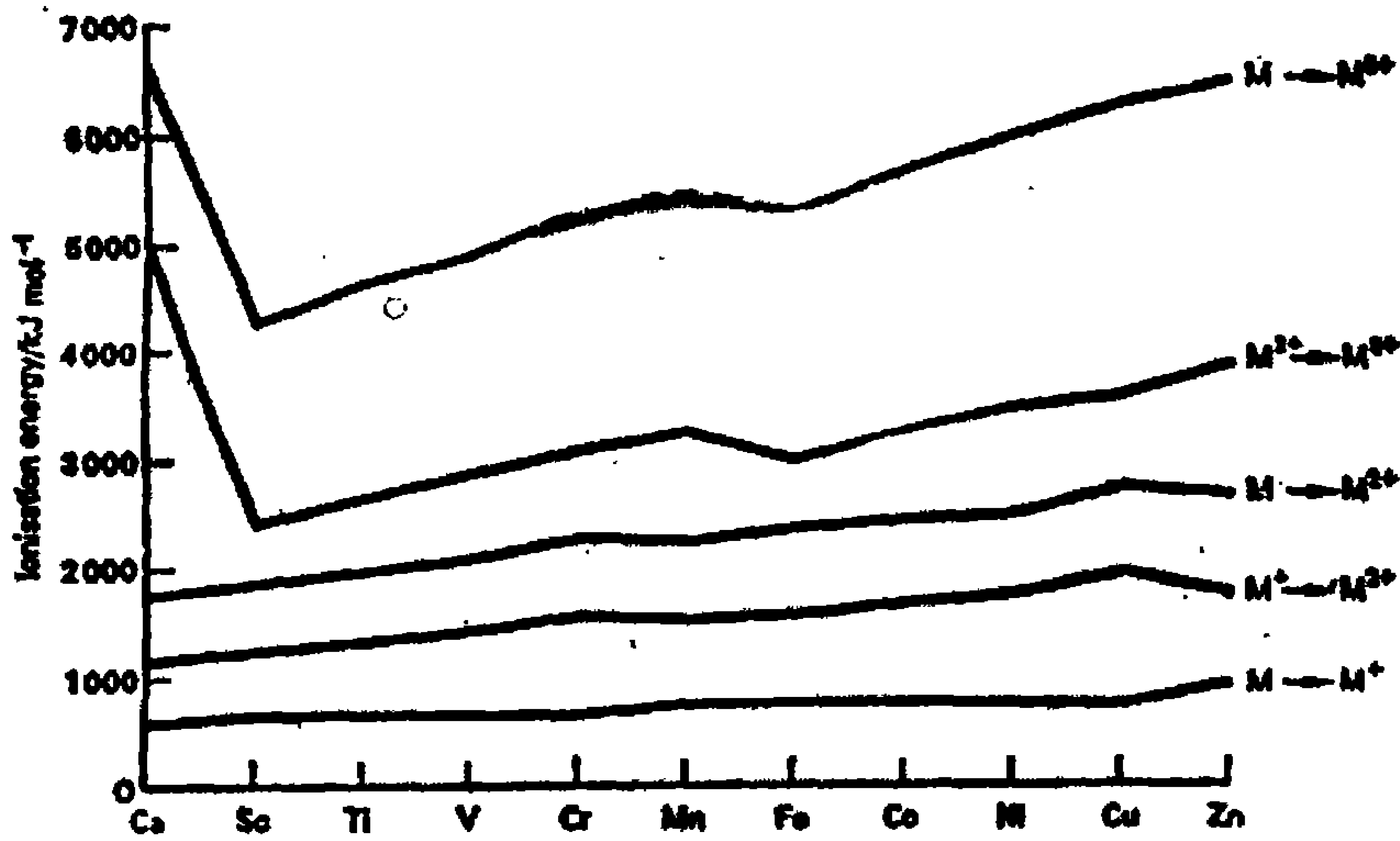


أنصاف أقطار أيونات السلسلة الانتقالية الأولي

كما ان ايون Mg^{+2}، علي سبيل المثال ، في المركب **$K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$** يمكن استبداله بأحد ايونات **Mn^{2+}** ، **Fe^{2+}** ، **Co^{2+}** ، **V^{2+}** او **Ni^{2+}** لكن **Al^{3+}** في مركبات الشب **$.12H_2O$ $(SO_4)_2$** **M^+AJ^{3+}** يمكن استبداله بأحد ايونات **Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+}** أو **Co^{3+}** .

خامساً : طاقة التأين Ionization Energy :–

يبين الشكل التالي تغير طاقات التأين الأول والثاني والثالث لسلسلة الفلزات الانتقالية الأولي .يلاحظ بصورة عامة ازدياد في قيم طاقات التأين ابتداء من **Sc** الي **Ni** يفسر هذا الازدياد علي أساس ازدياد الشحنة المؤثرة للنواة بنفس الاتجاه .ومعني ذلك ازدياد القوة التي تمسك الالكترون المراد إزالته ابتداء من **Sc** الي **Ni** .



طاقات التأين لفلزات السلسلة الانتقالية الأولي

ويلاحظ مما سبق ان مجموع طاقتي التـــأين أول والثـــاني يعطـــي الطاقة الالزمة لتكوين الايون M^{3+} في الحالة الغازية. وان مجموع طاقـــات التأين الأول والثاني والثالث يعطي مقدار الطاقة اللازمة لتكوين الأيون M^{3+} في الحالة الغازية .

حالات التأكسد المختلفة :-

وتتصف العناصر الانتقالية بتكوينها لايونات موجبـــة فـــي حـــالات تأكسد مختلفة وذلك بسبب تقارب طاقة الكترونـــات مـــدارات **(n-1)d, ns** الامر الذي يجعلها قادرة علي المشاركة بعدد مختلف من الالكترونـــات فـــي الترابط الكيميائي.

تعتمد درجات استقرار حالات التأكسد المختلفة علي عوامـــل كثيـــرة ومن بينها التركيب الالكتروني،ونوع الترابط ايونياً كان ام تساهمياً ،والكيمياء الفراغية،وطاقة التسامي،وطاقة الشبكية،ونوع المذيب،وطاقة التمذوب .

وفيما يلي ندرج بعض الملاحظات عن حالات التأكسد.

(1) تختلف حالات التأكسد للعنصر الانتقالي بعضها عن بعض بمقدار وحدة واحدة بخلاف ما عليه في العناصر الممثلة حيث يكون الفرق بين حالة التأكسد والاخري بمقدار وحدتين.

وبسبب تعدد حالات التأكسد للعناصر الانتقالية تعد حالات التأكسد المنخفضة عموماً قاعدية في صفاتها بينما تكون حالات التاكسد العليا حامضية. ومعني ذك ان حالات التأكسد المنخفضة تكتسب استقراراً في الوسط الحامضي وحالات التأكسد العليا تكتسب استقراراً في الوسط القاعدي.

(2) تكون مدارات **(n-1)d, ns** في بداية كل سلسلة انتقالية ذات طاقة متشابهة ،لذلك فالعناصر المتقدمة من كل سلسلة وهي **Sc** و **Y** و **La** حيث التركيب الالكتروني لها $(n-1)d^1, ns^2$ تتصف بحالة التأكسد +3 في مركباتها الايونية.

لكن هذا السلوك لا يكون عاماً عند المرور عبر اية سلسلة انتقالية،لان الكترونات **d** ،عبر نهاية كل سلسلة انتقالية،تصبح تدريجياً جزءاً من اللب الالكتروني الخامل **inert core** وتتضاءل فرص مشاركتها في تكوين الايونات.

ولهذا السبب فان ايونات **Sc (III) , Mn(VII), , ,** **Cr(VI) V(V)Ti(IV)** تمثل سلسلة من ايونات ذات قابلية مؤكسدة متزايدة .ولا يوجد دليل يؤكد حالة التأكسد **Fe(VIII)** او حالات تأكسد النحاس التي تزيد عن +3 .

(3) وفي حالة الشحنة العالية علي الذرة عند الانتقال من السلسلة الاولي الي السلسلتين الثانية ،والثالثة ،يصبح التمييز بين الكترونات **(n-1)d,** **ns** محدوداً اي يتناقص فرق الطاقة بين هذه الالكترونات وتصبح الكترونات التكافؤ مشدودة الي النواة بقوة اقل وذلك بسبب ازدياد الحجم الذري.

كما ان الكترونات **3d** لا تعد مخترقة نحو النواة **non- penetrating** ،بعكس الكترونات **4d،5d** ذات القابلية الاختراقية المتزايدة. ولهذه الأسباب تصبح حالات التأكسد العليا في السلسلة الثانية،وبخاصة في السلسلة الثالثة،أكثر استقراراً مما عليه في السلسلة الاولي.

ومعني ذلك،يصبح بلوغ حالات التأكسد العليا في السلسلة الثالثة أسهل من السلسلة الثانية وهذه بدورها أسهل من السلسلة الأولي . تكتسب هذه الحالات التأكسدية درجات استقرار مختلفة عند ارتباط الفلزات الانتقالية مع لافلزات مختلفة.

وكتوضيح عام لهذا التمييز ندرج ادناه حالات التأكسد العليا لبعض فلزات السلسلتين الانتقاليتين الاولي والثالثة،التي يتم بلوغها مع لافلزات مختلفة.

(4) يوجد عبر كل سلسلة انتقالية تناقص تدريجي لحالة تاكسد معينة نسبة للفلز.والاستثناء الملحوظ هو في ثبات ايوني Zn^{2+} , Mn^{2+} بما ينسجم مع ثبات الغلاف النصف الممتليء في ايون Mn^{2+} وثبات الغلاف الممتلء في ايون Zn^{2+} .

الفلز الانتقالي	فلوريدات	كلوريدات	ايوديدات	اوكسيدات	كبريتيدات
V	5	4	3	5	4
Ta	5	5	5	5	5
Cr	5	3	3	6	3
W	6	6	4	6	6
Mn	4	4	2	7	3
Re	7	6	4	7	7
Co	4	2	2	4	2
Ir	6	4	3	6	6
Ni	4	2	2	4	2
Pt	6	4	4	4	4

وكلما كانت حالة التأكسد اعلي فان التناقص في استقراريتها عبر السلسلة الانتقالية يبدو اكثر وضوحاً،وذلك لان حالات التأكسد العليا تتضمن إزالة عدد اكبر من الكترونات d في الوقت الذي تزداد فيه ثبات هذه الالكترونات عبر السلسلة بحيث تصبح جزءاً من اللب الالكتروني الخامل في نهاية السلسلة.

(5) يتوقع لحالة التأكسد +1 ان تكون غير مستقرة في جميع الأحوال باستثناء Cu^+ وحتي حالة النحاس Cu^+ تكون غير مستقرة وتتجزأ الي Cu^{2+} و Cu ما لم تتحد مع بعض المواد المعقدة التي تمنحها الاستقرار.

ولا يتوقع وجود هذه الحالة التأكسدية في المركبات البسيطة للعناصر الانتقالية .وأحد العوامل التي تحول دون تكون حالة التأكسد +1 هو طاقة التسامي العالية نسبياً للفلزات الانتقالية ، وخاصة عندما تكون طاقة التأين وطاقة التمذوب منخفضتين.

(6) يزداد ميل العناصر لتكوين ايونات تحمل شحنة موجبة تساوي رقم الطائفة (اعلي حالة تأكسد) ابتداء من اول السلسلة في الطائفة IIIA الي الطائفة VA (Sc(II), Ti(IV), V(V .

ونري بعد الطائفة الخامسة اما ان تكون حالة التاكسد العليا مؤكسدة قوية (Cr(VI و (Mn(VII او لا وجود لها (Ni,Co,Fe) لا يعرف للحديد حالة التأكسد (Fe(VIII .وبهذا يمكن القول بان القابلية المؤكسدة لهذه الايونات تقع حسب التسلسل الاتي .



Mn(VII) > Cr(VI)>(V)(V)> Ti(IV)> Sc(III)

وهذا التسلسل يشير الي ان ايون البرمنجنات يؤكسد الكرووم ومركباته الي ايون الكرومات،وان ايون الكرومات يؤكسد الفناديوم ومركباته الي ايون الفنادات،وان ايون الفنادات يؤكسد التيتانيوم ومركباته الي ايون التيتانات.

(7) وفيما يلي حالات التأكسد المعروفة لعناصر السلسلة الانتقالية الاولي .

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	
								1	
	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3	3		
	4	4		4		4			
		5							
			6	6	6				
				7					

<u>تكوين ايونات ومركبات ملونة :-</u>

ان مدارات **d** الخمسة في الايون الحر أي الحالة الغازية للفلز الانتقالي تكون ذات طاقة متشابهة.يقال عن هذه المدارات في مثل هذه الحالة أنها متساوية لانحلال **degenerate** ،وان الالكترونات تشغلها وفقاً لقاعدتي باولي **Exclusion Principle Pauli** وهو ند بما يحقق اعلي تعددية **multiplicity** للايون الحر .

ومع ذلك،لا تتخذ هذه المدارات شكلاً واحداً، وهي ذات اتجاهات فراغية مختلفة . وفي المعقدات التي تكونها ايونات الفلزات الانتقالية تتأثر مدارات **d** بالمجال الكهربائي الذي تسلط الليجاندات الموضوعة حول ايون الفلز.

وفي المجال الليجاندي (او المجال البلوري) الثماني السطوح تتأثر ثلاثة مدارات **d** بصورة مختلفة عن تأثير المدارين الاخرين.حيث

تزداد ثبات هذه المدارات الثلاثة حيث يطلق عليها مجموعة مدارات t_{2g} يقل ثبات المدارين الاخرين ويطلق عليهما مدارا e_g).

ان هذا التأثر بالمجال الليجاندي يزيد الانحلال الذي يصف مدارات الايون الحر ويجعل مدارات t_{2g} بانحلال يختلف عن انحلال مداري e_g ويسمي فاصل الطاقة بين هاتين المجموعتين "طاقة المجال الليجاندي".يعتمد مقدار هذه الطاقة علي طبيعة الليجاند وطبيعة الايون المركزي.

تختلف الليجاندات في قوة المجال الذي تسلطه.فبعضها يسلط مجالاً اكبر من المجال الذي يسلطه البعض الاخر.فعلي سبيل المثال، يلاحظ ان ليجاند CN^- تسلط مجالاً اقوي بكثيير من المجال الذي تسلطه جزئية H_2O .

والقيمة الفعلية لفاصل الطاقة تعد ذات مدلول مهم لانها تقرر مقدار الطاقة الضوئية التي يمتصها الالكترون في انتقاله من احد مدارات t_{2g} الي احد مداري e_g ومقدار الطاقة الضوئية الممتصة يفسر الالوان المختلفة لمركبات الفلزات الانتقالية.

ان فاصل الطاقة بين مجموعتي مدارات t_2 و e في معقد $[Cu(CN)_4]^{2-}$ مثلاً،ينسجم بالضبط مع مقدار الطاقة اللازمة لامتصاص الضوء الاصفر من قبل الالكترون المنتقل.ولهذا السبب يبدو الايون $[Cu(H_2O)_n]^{2+}$ بلون ازرق.

أما في الايون $[Cu(CN)_4]^{2-}$ فإن فاصل الطاقة ببين مجموعتي مدارات t_2 و e كبير بحيث ان الالكترون المنتقل لا يمتص ضوءاً مرئياً وانما يمتص الطاقة في المنطقة فوق البنفسجية.

وهكذا لا يبدو الايون $[Cu(CN)_4]^{2-}$ ملوناً.وفيما يلي الألوان المألوفة لبعض الايونات المائية.

$[V(H_2O)_6]^{2+}$	بنفسجي	$[Sc(H_2O)_6]^{3+}$	عديم اللون
$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	ازرق	$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	بنفسجي
$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	وردي فاتح	$[V(H_2O)_6]^{3+}$	اخضر
$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	اخضر فاتح	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	ازرق رمادي
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	وردي	$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$	احمر
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	اخضر	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	ارجواني شاحب
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	ازرق فاتح		
$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$	عديم اللون		

تتبدل ألوان المركبات المعقدة بتبدل حالة تأكسد الفلز بما ينسجم وتغيرعدد الكترونات d .ونلاحظ هذه التبدلات اللونية في كثير من تفاعلات تأكسد – اختزال .يبين الجدول التالي التبدلات اللونية المعتمدة علي حالة تأكسد الفلز.

ألوان بعض الايونات لحالات التأكسد المختلفة

2+	3+	4+	5+	6+	7+
Vo^{2+} بنفسجي	Vo^{3+} اصفر	Vo_2^{+} ازرق	Vo_2^{+} اصفر		
Cr^{2+} ازرق	Cr^{3+} اخضر			CrO_4^{2-} اصفر	
Mn^{2+} وردي فاتح	Mn^{3+} احمر		MnO_3^{-} ازرق	MnO_4^{2-} اخضر	MnO_4^{-} بنفسجي
Fe^{2+} اخضر فاتح	Fe^{3+} ارجواني				

وسنري عند دراسة السلسلة الطيفوكيميائية فيما بعد،ان استبدال احدي الليجاندات في مركب معقد بليجاند اخري اقوي مجالاً منها يؤدي الي اذهار فاصل الطاقة بين مجموعتي مدارات t_{2g} و e_g .وفي هذه الاحوال ينتقل الضوء الممتص من نهاية المنطقة الطيفية الحمراء نحو نهاية المنطقة الطيفيية الزرقاء.وذلك هو سبب اختلاف الوان معقدات فلز معين بحالة تأكسد معينة.والأمثلة الآتية توضح هذه الظاهرة.

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ اصفر	$[Cr(H_2O)_5](NH_3)]^{3+}$ اصفر برتقالي	$[Cr(H_2O)_3(NH_3)_3]^{3+}$ احمر	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ بنفسجي
$[Cu(CN)_4]^{2-}$ عديم اللون	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ازرق غامق	$[CU\ CI_4]^{2-}$ $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ ازرق اصفر	Cu^{2+} عديم اللون

الصفات المغناطيسية :-

تصنف المواد بمثابة بارامغناطيسية او دايامغناطيسية والمواد البارامغناطيسية تنجذب نحو مجال مغناطيسي قوي،اي ان عينة من هذه المادة تأخذ موقعاً موازياً للمجال المغناطيسي.وسبب ذلك هو ان هذه المادة تسمح بنفوذ خطوط القوة المغناطيسية اكثر من الفراغ.

ومعني ذلك ان النفوذية فيها تساوي أكثر من وحدة واحدة .إما المادة الدايامغناطيسية فتبتعد عن المجال المغناطيسي وتتخذ موقعاً بزاوية عمودية علي المجال المغناطيسي.والنفوذية في هذه المادة تساوي اقل من وحدة واحدة.

وتعد بعض المواد مغناطيسية،فالفولاذ والحديد والكوبلت والنيكل والسبائك المغناطيسية هي مواد بارامغناطيسية،لكن درجة المغناطيسية

التي تمتلكها هي اكثر مما للمواد الاخري.يقال عن هذه المواد انها فيرومغناطيسية.

وفي المادة الدايامغناطيسية تكون جميع الكتروناتها مزدوجة بعكس المواد البارامغناطيسية حيث تمتلك الكترونات منفردة.وهذه الالكترونات المنفردة تعمل بمثابة مغانط صغيرة.

وحين يوجد في مدار واحد الكترونان يقوم العزم المغناطيسي لاحدهما بالغاء العزم المغناطيسي للالكترون الاخر. وبذلك فان العزم المغناطيسي لايون معين يعتمد علي عدد الالكترونات المنفردة وهو يساوي **n(n+2)** حيث **n** هو عدد الالكترونات المنفردة.

ويلاحظ لايون Fe^{3+} او Mn^{2+} عزم مغناطيسي محسوب من هذه الصيغة مقداره **5.92** بوهر مجناتون، والقيمة التجريبية قريبة من هذا المقدار.تتخذ القيم التجريبية للعزوم المغناطيسية طريقة لتقدير عدد الالكترونات المنفردة في الايونات المختلفة وهذه بدورها تساعد كثيراً في معرفة التراكيب الالكترونية.

<u>الخصائص الحفزية :-</u>

تمتلك الفلزات الانتقالية خصائص حفزية عالية سواء كانت بحالتها الفلزية وخاصة عندما تكون بهيئة مسحوق ناعم ام بحالتها الايونية.ففي حالتها الفلزية تعد ذات اهمية في عمليات الحفز غير المتجانس **heterogeneous** وفي حالتها الايونية تستعمل في عمليات الحفز المتجانس **homogeneous** في المحلول.

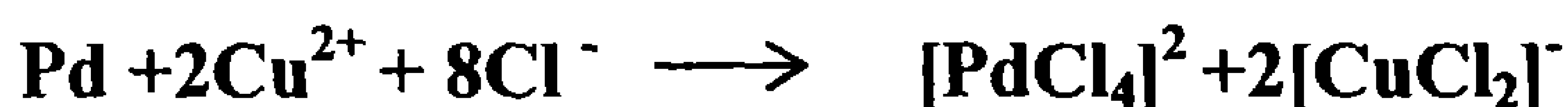
تهيء الفلزات الانتقالية فـــي عمليـــات الحفـــز غيـــر المتجـــانس مســـاحات ســـطحية فعالـــة،وفي عمليـــات الحفـــز المتجـــانس تســـتطيع ايوناتها عبر حالات التأكســـد المختلفـــة المختلفـــة مـــن تكـــوين مركبـــات وسطية فعالة أي غير مستقرة .

فعلي سبيل المثال ، تحفز عملية تحول الاثلـــين الـــي الأســـيتالدهيد باستعمال احد مركبات البلاديوم وهو $[PdCl_4]^{2-}$ يشترك هذا المركب فـــي التفاعل وفقاً للمعادلة الاتية :



$$C_2H_4 + [PdCl_4]^{2-} + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl + 2Cl^-$$

تعاد اكسدة Pd المتكون وارجاعه الي صيغته الاولي بواسطة ايون Cu(II) في محلول حامض HCl المخفف .



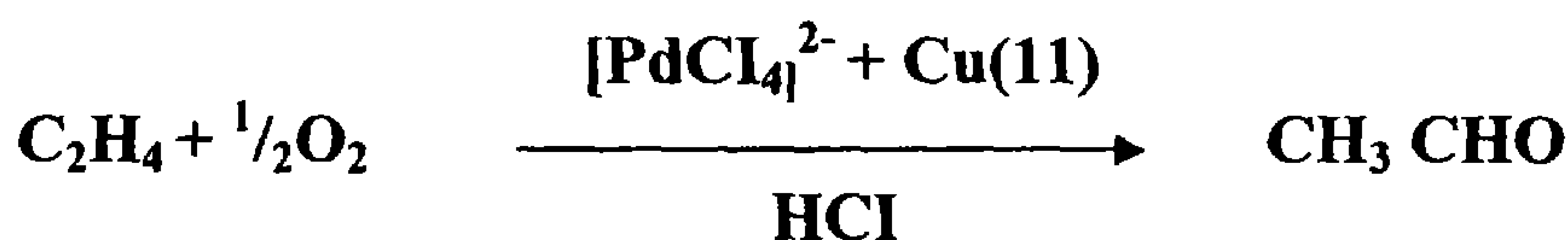
$$Pd + 2Cu^{2+} + 8Cl^- \longrightarrow [PdCl_4]^2 + 2[CuCl_2]^-$$

اما Cu(I) الناتج فتعاد أكسدته بإمرار الأوكسجين



$$2[CuCl_2]^- + {}^1/_2\, O_2 + 2HCl \longrightarrow 2Cu^2 + 6Cl^- + H_2O$$

واجمالاً تلخص سلسلة التفاعلات بالمعادلة



$$C_2H_4 + {}^1/_2O_2 \xrightarrow[HCl]{[PdCl_{4]}^{2-} + Cu(11)} CH_3\,CHO$$

ونلخص في الجدول التالي بعـــض مركبـــات العناصـــر الانتقاليـــة المستعملة كعوامل حفزية للتفاعلات المؤشر إزاءها.

مركبات العناصر الانتقالية كعوامل حفزية

العامل الحفزي	التفاعل المحفز	ظروف التفاعل
مركبات التيتانيوم	$xC_2H_4 \rightarrow (C_2H_4)x$	حفزيات زيملر
V_2O_5	$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	450°C
$Cr_2O_3 + ZnO$	$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	400 °C,200 atm.
MnO_2	$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$	300 °C
ايثانوات Mn(II)	$2CH_3CHO + O_2 \rightarrow 2CH_3COOH$	درجة حرارة الغرفة
CoO	$CO + H_2 \rightarrow$ هايدروكربونات	400 °C,200 atm.
Ni	$>C=C< + H_2 \quad H-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-H$	150°C

تكوين المركبات الخلالية :-

ان حجوم ذرات الفلزات الانتقالية وتراكيبها البلورية تحتوي علي فجوات تسمح باستيعاب ذرات صغيرة مثل الهيدروجين والبورون والكربون والنيتروجين مكونة ما يسمي بالمركبات الخلالية **interstitial compounds** او المركبات البينية وهذه المركبات تتكون عادة بتسخين الفلز عند درجة حرارة عالية مع الهيدروجين او البورون او الكربون .

وهذه المركبات تحافظ علي التركيب البلوري الاصلي للفلز مع أحداث بعض الانحراف فيه.تتصف هذه المركبات بخصائص فلزية كأمثلة كونها صلدة ولها درجات انصهار عالية وقابليات

توصيل كهربائي عالية ايضاً.ومن امثلة هذه المركبات كما في الجدول التالي:

TiH					**CoH_2**	**NiH_2**
TiB_2	**VB**	**CrB**				**Ni_2B**
TiC	**VC**	**Cr_3C_2**	**Mn_3C**	**Fe_3C**	**Co_3C**	**Ni_3C**
TiN	**VN**	**CrN**	**Mn_4N**	**Fe_4N**		**Ni_3N**

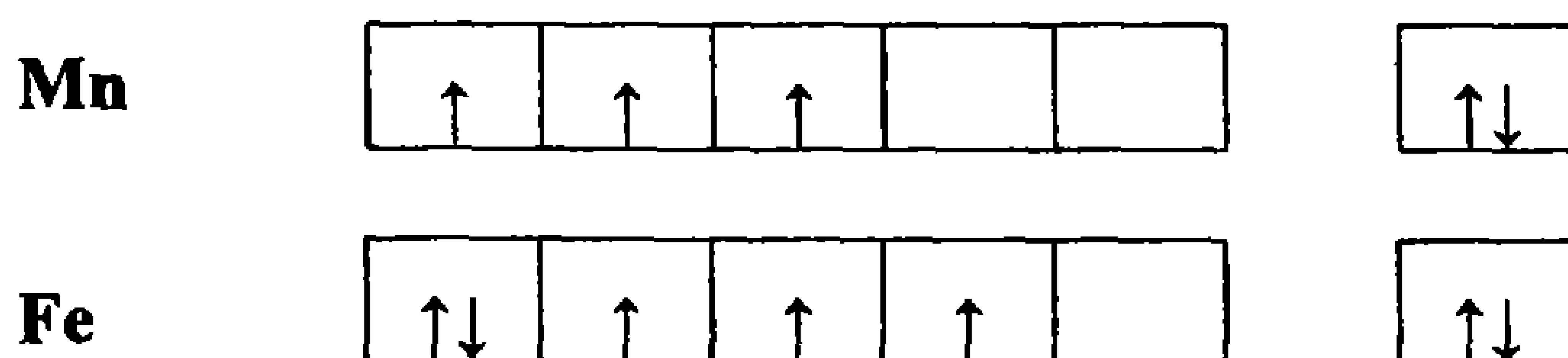
ومن المركبات الخلالية ما هو غير نسبي **non-stoichiometric** فالهيدروجين،علي سبيل المثال،يمكن ان يمتص من قبل بعض الفلزات الانتقالية بكميات متغيرة ويتكون عن هذا الامتصاص هيدريدات غير نسبية.ومن امثلة هذه المركبات $TiH_{1.73}$ و $VH_{0.65}$.

رموز الحالة للذرات والايونات (Term Symbols) :-

عندما تكون الاغلفة الالكترونية الثانوية **f,d,p** غير تامة الامتلاء في ذرات متعددة الالكترون،يمكن تحديد حالة تركيب الالكترونات الأكثر استقراراً استناداً الي قاعدة هوند القاضية باتخاذ الالكترونات مواقع في المدارات المختلفة تؤمن ابتعاده عن بعضها لجعل التنافر الكهروستاتيكي بينها في حده الأدني قدر الإمكان إضافة الي اتخاذها برماً متوازياً عند وجودها في مدارات ذات طاقة متشابهة.

يبرر اتخاذ البرم المتوازي استناداً الي معالجات الميكانيك الكمي بأنه يؤدي الي ثبات إضافية بواسطة طاقة التبادل **exchange energy** وبهذا

يمثل توزيع الكترونـــات d لحالـــة ســكون ذرة Mn $(3d^5 4s^2)$ وذرة Fe $(3d^6 4s^2)$ بمثابة



في نظام يحتوي علي أكثر من الكترون واحد ،تعتمد طاقة الكتـــرون معين في غلاف ذي عدد كمي رئيسي n علي قيمة 1 كـذلك تحـدد العـزم الزاوي المداري لذلك الالكترون .

تقـــدر قيمـــة العـــزم الـــزاوي المـــداري بواســـطة العلاقـــة $\sqrt{1(1+1)}\,(h/2\pi)$ وبتعليل مشابه،يفترض ان الطاقـــة والعـــزم الـــزاوي المداري لنظام متعدد الالكترون،بواسطة العدد الكمي المداري الكلي L ،الذي يحصل عليه مباشرة من قيم 1 للالكترونات المعنية.

وإضافة الي لمقدار الذي يحدد العزم الزاوي المداري،فهـذا الاخيـر يتخذ اتجاهات فضائية تقدر بما يساوي (21+1) (وهذه هي القـيم الممكنـة للعدد الكمي m_l). ولهاتين الخاصتين تنشـأ ضـرورة الجمـع الاتجـاهي **vectorial summation** لقيم 1 المعنية.

غير انه، ما دامت قيمة m_l لاي الكترون تشير الي مركـب غرفـة الزاوي المداري باتجاه الإحداثي Z اي $m_l(h/2\Pi)$ فـان الجمـع الجبـري لقيم m_l للالكترونات المعنية،ويعطي محصلة العـدد الكمـي المغناطيسـي الإجمالي m_L ومركبة محصلة العزم الزاوي المـداري $M_L(h/2\Pi)$ باتجـاه الإحداثي Z وتماماً كما هو الحال في m_l الذي يتخذ القيم.

$m_l = (21+1) = 1,(1-1) \ldots.0\ldots(1), -1$

فإن M_L تتخذ القيم

$$M_L = (2L+1)$$
$$=L,(L-1) \ldots.0\ldots-(L-1),-L$$

وإذا تمكنا مــن ايجــاد جميــع قــيم M_L الممكنــة لنظــام متعــدد الالكترون،فلذلك يدلنا علي قيمة L وحالات الطاقة التي تتصف بقيم

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$$

تسمي علي التوالي بحالات

$$S, P, D, F, G, \ldots..$$

وهذه الحروف الكبيرة تقابل الحروف .... s , p , d , f , g , المستعملة لتأشير المدارات التي تتخذ القيم 4 , 3 , 2 , 1 , 0 = l علي التوالي في نظام احادي الألكترون.تحدد قيمة محصلة العزم الزاوي المداري بالعلاقة :

$$\sqrt{L(L+1)}\,(h/2\pi)$$

ان عدد كم البرم الكلي S الذي يحدد قيمة محصلة العــزم الــزاوي البرمي بالعلاقة $\sqrt{S(S+1)}\,(h/2\pi)$ يناظر L ويحصل عليه بواسطة الجمع الجبري لقيم m للالكترونات المعنية. من الواضح ان الكترونــاً واحــداً لــه $s=1/2$ يكون له ايضــاً $s=1/2$ و $Ms = +1/2$ أو $Ms = -1/2$ وفــي حالــة الكترونين لدينا

$S = O$	$M_s = 0$
$S = 1$	$M_s = 1, 0, -1$

وعموماً تتخذ M_S مجموعة القيم (2S+1) لكل قيمة تتخذها S

$$M_S = S, (S-1)\ldots.0\ldots-(S-1),-S$$

تعرف العلاقة (2S+1) بتعددية البرم **spin multiplicity** للحالة المعنية.

يوجد عدد كمي آخر يسمي العدد الكمي الداخلي الكلي J ويسمي ايضاً عدد كم الزعم الزاوي الكلي. يتخذ J القيم المحصورة بين / L-S / و / L+S / وهذا العدد الكمي يجب ان يكون موجباً او صفراً.وهو بذلك يتخذ القيم (2S+1) في حالة $S < L$ والقيم (2L+1) في حالة $L < S$.

وإذا ما عرفنا قيم J,L(2S+1) لحالة طاقة معينة، نستطيع ان نكتب رمز الحالة بصورة مكتملة.يجري ذلك بكتابة الرمز الذي يشير الي قيمة L ونكتب فوقه الي جهة اليسار بمثابة سابقة عليا قيمة (2S+1) اما قيمة J فتكتب نحته الي جهة اليمين بمثابة لاحقة سفلي.

فعلي سبيل المثال ،نكتب للكربون في حالة السكون رمز الحالة ^3P_o يشير هذا الرمز الي المعلومات $S = 1 , L = 1$ أو $3 = (2S + 1)$ و (J = O) . وحيث لا تقتضي الضرورة يمكن إهمال كتابة قيمة J في بعض الحالات.

التركيب الالكتروني لذرة الهيدروجين هو $1S^1$ وهنا لدينا 1=o وكذلك L=o ولدينا $S=^1/_2$ و 2= (2S+1) وقيمة J الوحيدة هي $/ L+S / =^1/_2$ نستنتج من هذه المعلومات ان رمز الحالة هو $^2S_{1/2}$.

وفي ذرة الهيليوم حيث التركيب الالكتروني lS^2 لدينا 1=0 لكل من الإلكترونين ، وبهذا فأن L = o ولهذين الإلكترونين n = 1 وهكذا فان S=O (m_{s1}= 1/2 , m_{s2} = -1/2) و 1= (2S+1) وقيمة J الوحيدة في هذه الحالة هي J=0 رمز الحالة هو ^1S_o .

وهكذا فان أي تركيب الكتروني ns^2 (حيث S=O , L = O , J=O) نجده لا يسهم بشيء نحو رمز الحالة.وهذا ما نلاحظه في ذرة الهيليوم وجميع الذرات الاخري للأعداد الذرية المبتدئة من 3 (ذرة الليثيوم).

وعلي ذكر ذرة الليثيوم لدينا الالكترون الذي يسهم برمز الحالة هو $2s^1$ وهنا $S = {}^1/_2$, $2S+1=2$, $J = {}^1/_2$ $L=O$ وهذه المعلومات تشير الي رمز الحالـــة $^2S_{1/2}$ لذرة الليثيوم.

نستنتج أيضاً أن رمز حالة ذرة البريليوم $1S^2 2s^2$ هـــو $^1S_0$ (وهنــا $L = O$, $S=O$ لان $J=O$ $m_{s1} = +{}^1/_2$, $m_{s2} = -{}^1/_2$, $2S+1= 1$). يمكن ان نعمم بان اي مدار ممتليء مثل nd^{10}, np^6, ns^2 ،لا يسهم بشيء نحو رمز الحالة لأن $L=O, J=O, S=O$.

<u>مثـــــال :-</u>

ما هو رمز حالة السكون لذرة البورون، التركيب الالكترونـــي هـــو $is^2 2s^2 2p^1$. نأخذ في الاعتبار الالكترون $2p^1$ فقط .

<u>الحـــــل :-</u>

وهنا لدينا :

$L=1\ l \qquad \lambda = 1$
$S = {}^1/_2\ m_s = {}^1/_2$
$2S+1 = 2$
$J = |1+{}^1/_2| \ \ .... \ \ | I-{}^1/_2$
$J = {}^3/_2 , {}^1/_2$

نلاحظ ان رمزي الحالة الممكنين هنا هما $^2p_{3/2}$, $^2p_{1/2}$
ملاحظة : كل ذرة تركيبها الالكتروني np^1 تعطي نفس هذين الرمزين .وهذا ما نراه مثلاً في ذرات $In, G_a, A1$.

في التركيب الالكتروني nd^1 لدينا المعلومات الاتية ورموز الحالة التي تشتق منها :

$$l=2, L=2, S={}^{1}/_{2}, 2S+1=2, J={}^{5}/_{2}, {}^{3}/_{2}, {}^{2}D_{5/2}, {}^{2}D_{3/2}$$

يلاحظ ان التعددية لهذا التركيب الالكتروني تساوي **2** ،وتوصــف الحالة بأنها ثنائية **doublet** التعددية.

ونستطيع بصورة وصفية أن نبرر هذه التعددية بالذات بقولنا ان برم الالكترون يستطيع،في حالات معينة،

وعندما يتحد مع حركة المدار ينجم هذا الاتحاد اما من اتفــاق بــرم الالكترون مع حركة المدار أو أنهما يعملان ضد بعضهما وبســبب هــاتين الامكانيتين يقال للرمز **D** بانه ثنائي **doublet**

وفي حالة التركيب الالكتروني nd^2 يمكننا ان نبين

(أولاً):- ان الرمز **G,D,S** تمثل حالات احادية **(2S+1=1,S=O)**

(ثانياً):- ان كلا من الرمزين **F,P** يمثــل حالــة ثلاثيــة **(2S+1=3, S=1)** **triplet** يمكن ان نتوقع ذلك بالنسبة للرمز ^{1}G وذلك لانه يعني سلوكاً مشابهاً لحركة مداراتهما.ولكي يتجنب هذان الالكترونان مخالفة قاعدة باولي يجــب عليها ان يتخذا برماً متعاكساً (التعددية تساوي **1.0** لهذا السبب).

ومن ملاحظة قاعدة هوند الاولي يمكن ان نقول بــان الرمــوز ^{1}G, ^{1}S , ^{1}D تمثل حالات إثارة للتركيب الالكتروني nd^2 ومن بــين الرمــزين ^{3}F , ^{3}P نختار رمز حالة السكون استناداً إلي قاعدة هوند الثانية التي تفيد بان رمز حالة معينة في مجموعة رموز ذات تعددية قصوي هو الرمز الذي يمثل قيمة **L** الأكبر وهنا يعد الرمز^{3}F هو رمز حالة السكون لنظام nd^2 .

وبالنسبة للتراكيب الالكترونية الأخــري نســتعين بطــرق مبســطة لاستنباط رموزها للتركيب الالكتروني nd^5 في حالة السكون **L=O** ورمــز

الحالة هو ^6S وهكذا فان جميع التراكيب الالكترونية d^{s+n} في حالة السكون ستتخذ نفس قيمة L (اي L=O) التي تتخذها التراكيب الالكترونية d^n .

ومن هذه العلاقة نجد ان رمز O هو ^5D (نفس رمز d^1) ورمز d^7 هو ^4F (نفس رمزd^2) يلاحظ ايضاً سلوك متشابه بين التراكيب الالكترونية d^{10-n} والتراكيب الالكترونية d^n رمز حالة التركيبين الالكترونيين d^1,d^9 هو ^2D ورمز حالة التركيبين الالكترونيين d^2,d^8 هو ^3F ،ورمز حالة التركيبين الالكترونيين d^3,d^7 هو ^4F وهكذا .

نختتم هذا الجزء بإعادة قواعد هوند فيما يخص اختيار رمز الحالة المناسب.

وهذه القواعد هي :

(أولاً): الحالة ذات التعددية القصوي (وكذلك قيمة S الكبري) هي أكثر الحالات استقراراً.

(ثانياً): إذا اتخذت حالتان أو أكثر نفس قيمة S (تتشابه هذه الحالات في تعدديتها) فالحالة الأكثر استقراراً تتصف بقيمة L الأكبر.

(ثالثاً): لجميع الحالات ذات قيمS،L المتشابهة يعد الفصيل ذو القيمة J الأصغر هو الأكثر استقراراً شرط أن يكون الغلاف أكثر من نصف مشبع.وفي حالة الغلاف النصف المشبع تتخذ S اعلي قيمة ممكنة،ويتخذ L قيمة الصفر،وهنا J= S .

ونقدم في الجدول التالي رموز حالة السكون لبعض ايونات الفلزات الانتقالية .وبالإمكان التأكد من مطابقة قواعد هوند المذكورة أعلاه مع الرموز الواردة في هذا الجدول .

رموز حالة السكون

التركيب الالكتروني	الايون	رمز الحالة
d^1	Ti^{3+}	$^2D_{3/2}$
d^2	V^{3+}	$^3F_2$
d^3	V^{2+} , Cr^{3+}	$^4F_{3/2}$
d^4	Cr^{2+} , Mn^{3+}	$^5D_0$
d^5	Mn^{2+} , Fe^{3+}	$^6S_{5/2}$
d^6	Fe^{2+} , Co^{3+}	$^5D_4$
d^7	Co^{2+}	$^4F_{9/2}$
d^8	Ni^{2+}	$^3F_4$
d^9	Cu^{2+}	$^2D_{5/2}$

" الأسئلة "

1- إن تأثير الكلور على عناصر W, Mo, Cr يعطي الكلوريدات $Cl_6, CrCl_3, MoCl_5$. فسر ذلك .

2- يعد ايون Cu^{2+} في المحلول أكثر ثبات من ايون Ag^{2+} . لكن ايون Ag^{+} في المحلول المائي أكثر ثبات من ايون Cu^{+} . فسر ذلك.

3- هل أن العامل المختزل الأقوى V(II) أم Cr(II) ولماذا ؟

4- هل أن العامل المؤكسد الأقوى Cr(VI) أم Mn(VII) ؟

5- يعد ايون Mn^{2+} عاملاً مؤكسداً أضعف من Cr^{2+} و Fe^{2+} . ولماذا ؟

6- لماذا لا تكون عناصر السلسلة الانتقالية الأولى مركبات مماثلة للمركبات إلا من السلسلتين الثانية والثالثة ؟



$RuF_6, PtF_6, WCl_6, RuO_4, O_5O_4$

7- استعن بقواعد هوند لاستخراج رموز حالة السكون لذرات Ni, Cr, Ti

8- انسب الرموز $^1G, ^1D, ^3P, ^3F$ لتركيب الكتروني معين .

9- استخرج رمز حالة السكون لكل من Cu^{+}, Mn^{3+}, V^{5+} .

الباب الثاني
العناصر الانتقاليـة الداخليـة

البـــاب الثانـــي

العناصر الانتقاليـــة الداخليـــة

أولاً : اللانثانـــات :

مقدمـــة :-

العناصر الانتقالية الداخليـة تشـكل مـا يسـمي بـالركن **f** مـن الجـدول الـدوري وهـي عناصـر تمتلـيء اغلفـة **(n-1)d** و **(n-2)f** فيهـا جزئيـاً .يمكـن كتابـة غـلاف التكـافؤ لهـذه العناصـر بمثابـة $ns2\ \ (n\text{-}1)d^{0.1}\ \ (n\text{-}2)f^{0\dots14}$.فبينمـــا لاحظنـــا فـــي العناصـــر الانتقاليـــة ان الالكترونـــات تـــدخل مـــدارات **(n-1)d** الداخليـــة بعـــد امتلاء مدار **ns** .

نلاحظ ان الالكترونات الإضافية (في العناصر الانتقاليـة الداخليـة) تدخل مدارات **(n-2)f** الداخلية.ولهذا السبب يطلـق عليهـا اسـم عناصـر الركن **f** في الجدول الدوري .

وتشكل هذه العناصر سلسـلتين،في احـداهما تـدخل الالكترونـات الإضافية في مدارات **4f** .ويطلق علي عناصر هـذه السلسـلة باللانثانـات **Lanthanides** وغلاف تكافؤ هذه العناصر هو $4f^{0\dots14}5d^{0.1}\ 6s^2$ تشـكل هذه العناصر الدورة السادسة من دورات الجدول الدوري .

وفـــي عناصـــر السلســـلة الأخـــري تـــدخل الالكترونـــات الإضـــافية مـــدارات **5f** .ويطلـــق علـــي عناصـــر هـــذه السلســـلة بالاكتانات **actinides** إما غلاف تكافؤ هذه العناصر فهو $5f^{0\dots14}6d\ \ 7s^2$

0.1 تشكل اللانثانات عناصر السلسلة الانتقالية الداخليـــة الأولـــي وتشـــكل الاكتانات السلسلة الانتقاليـــة الداخليـــة الثانيـــة، أو الـــدورة الســـابعة مـــن دورات الجدول الدوري .

ان عناصر سلسلتي اللانثانات والاكتانات توضع في مكان منفصـــل عن جسم الجدول الدوري لأسباب يقتضيها الحفاظ علـــي ســـريان القـــانون الدوري ومن المعلوم ان الخصائص الفيزيائية والكيميائيـــة لعنصـــر معـــين تخضع كثيراً لعدد الالكترونات وترتيبها في غلاف التكافؤ وليس للعدد الكلي للالكترونات في ذلك العنصر .

وفي العناصر الانتقالية الداخلية حيث إدخال الالكترونات في مدارات 4f او 5f لا يـــــؤثر علـــــي التركيـــــب الالكترونـــــي للغـــــلاف الخارجي ،نتوقع حصول تشابه في السلوك الكيميائي بين عناصر اللانثانـــات وكذلك بين عناصر الاكتانات .

وهذا الاستنتاج يقودنا للقول بعـــدم وجـــود دوريـــة فـــي الســـلوك الكيميائي بين عناصر اللانثانات وكذلك بين عناصر الاكتانـــات كالدوريـــة التي تلاحظ في عناصر بقية دورات الجدول الدوري .وهذا هو مبرر وضعها في مكان منفصل عن جسم الجدول الدوري.

تتكون سلسلة اللانثانات من أربعة عشـــر عنصـــراً تبـــدأ بعنصـــر الســـــيريوم Ce_{58} وتنتهـــــي بعنصـــــر Lu_{71} .وكمـــــا ذكرنـــــا فيمـــا ســـبق أنـــه يضـــاف إلـــي عناصـــر هـــذه السلســـلة عنصـــراً La_{57} ، ($5d^1$ $6s^2$) و Y_{39} (يتريوم $4d^1$ $5s^2$) بالرغم مـــن خلـــو مـــدارات 4f فيها من الالكترونات .كما يضـــاف الـــي عناصـــر اللانثانـــات أيضـــاً عنصر Sc_{21} (سكانديوم $3d^1$ $4s^2$) .

ويمكننا تفسير هذة الإضافة وهو أن هذه العناصر الثلاثة توجد في الطبيعة متحدة مع خامات اللانثانات الأثقل متها .كما ان لها مع اللانثانات خصائص كيميئية متشابهة .فعلي سبيل المثال أن نصف قطر ايون Y^{3+} (0.93 A°) يساوي تقريباً نصف قطر ايون Er^{3+} (0.96 A °) كما ان ايون Y^{3+} في مركباته يشبه مركبات ايوني Tb^{+3} و Dy^{3+} .

وتبين أن لهذه العناصر خصائص مميزة لعناصر انتقالية.فجميع هذه العناصر فلزية،واغلب ايوناتها ذو صفات بارامغناطيسية ،وكثير من هذه الايونات ملونة ،وبعض هذه العناصر يبدي حالات تأكسد متغيرة .

وهذه العناصر أذا ما قورنت ببعضهما نجد ان لها تقريباً عدداً متساوياً من الالكترونات الجاهزة للاشتراك في التفاعلات الكيميائية وتكوين الروابط. إذ أن كل ذرة من ذرات هذه العناصر تمتلك بمثابة الكترونات تكافؤ الكترونين في مدار 65 والكتروناً ثالثاً ضعيف الارتباط نسبياً أما في احد مدارات **5d** او احد مدارات **4f** (مدارات **5d** و**4f** تكون ذات طاقة متقاربة وخاصة في اللانثانات ذات العدد الذري القليل) .

ومع ذلك يجب التأكيد بأن اللانثانات تختلف بعدد من المظاهر المهمة عن العناصر الانتقالية ذات اغلفة **d** الممتلئة جزئيا وذلك لان مدارات **4f** تقع في عمق بعيد نحو النواة وان الالكترونات في هذه المدارات اقل توفراً للاشتراك في التفاعل الكيميائي .

وعند دراسة التركيب الالكتروني لاغلفة التكافؤ المتوقع والملاحظ نستلخص الملاحظات الاتية :-

1- يمثل التركيب الالكتروني العام لهذه العناصر بمثابة $2,8,\ 18,\ 4s^2p^6d^{10}$ $5s^2p^6d^{0\ 0.1},6s^2$, $f^{\ 0....14}$ ويمثل التركيب

الالكتروني لأغلفة التكافؤ بمثابة $4f^{0...14}$ $5d^{0or1}$ $6s^2$ وهو تركيب يشير الي دخول الالكترونات الإضافية في مدارات 4f الداخلية دون ان يؤثر ذلك علي موقف الإلكترونين في مدار 6s .

2- ان طاقة مدارات 4f,5d متقاربة بحيث يستطيع الالكترون المضاف في بعض الأوقات ان يدخل أياً من هذه المدارات. فعلي سبيل المثال يتخذ Ce_{58} التركيبين الالكترونيين $4f^2$ $5d^0$ $6s^2$ أو $4f^1$ $5d^1$ $6s^2$. ويتخذ Tb_{65} التركيبين الالكترونيين $4f^9 5d^0 6s^2$ أو $4f^8$ $5d^1$ $6s^2$.

3- التركيب الالكتروني $4f^0$ $5d^1$ $6s^2$ لعنصر La_{57} يوحي بدخول الالكترونات الإضافية في جميع الغازات التي تليه في مدارات 5d .لكن الواقع (باستثناء Gd_{64} و Lu_{71}) هو ان هذه الالكترونات الإضافية تدخل في مدارات 4f .يستثني Gd_{64}($4f^7$ $5d^1$ $6s^2$) بسبب ثبات غلاف $4f^7$ نصف المشبع.ويستثني ($4f^{14}$ $5d^1$ $6s^2$) بسبب ثبات غلاف $4f^{14}$ المكتمل .

الانكماش اللانثيدي :-

إن أنصاف الأقطار الذرية لعناصر اللانثانات وكذلك أنصاف أقطار ايوناتها M^{+3} تتناقص باطراد وعلي نحو ثابت تقريباً، إبتداءاً من Ce_{58} الي Lu_{71}. ويسمي هذا التناقص المطرد بالانكماش اللانثيدي ان التركيب الالكتروني العام لهذه العناصر وهو :


$1s^2, 2s^2\ 2p^6, 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}, 4s2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^{2...14}\ 5s^2\ p^6\ d^{0,1}\ 6s^2$

ويلاحظ من هذا التركيب الالكتروني ان الالكترون المفاضل **differentiating electron** يدخل مدارات **4f** الداخلية دون ان يؤثر علي موقف الالكترونيين في مدار **6s** الخارجي .

ومن الواضح عبر سلسلة هذه العناصر ان العدد الذري او شحنة النواة تزداد بمقدار وحدة واحدة بعد إضافة كل الكترون وتأثير هذا الازدياد في شحنة النواة هو انه يعمل علي اختزال حجم الذرات او الايونات غير اننا من الناحية الأخري نلاحظ ان تأثير دخول الالكترونات المفاضلة في مدارات **4f** الداخلية يجب ان يعمل على زيادة حجم الذرات أو الايونات .

وبما ان مدارات **4f** بعيدة جداً عن الغلاف الخارجي $6s^2$ للذرات والغلاف $5s^2\ 5p^6$ لايونات M^{3+} ،فان تأثير إدخال الالكترونات في مدارات **4f** لا يستطيع أن يوازي التأثير المعاكس الناجم عن ازدياد شحنة النواة .

كما إن الالكترونات في الغلاف الخارجي تقع تحت التأثير المتزايد لشحنة النواة دون ان تحصل زيادة مماثلة في الحجب الذي توفره الكترونات **4f** للالكترونات الخارجية .وهكذا يلاحظ النقصان المطرد في أنصاف أقطار هذه العناصر وأيوناتها عبر سلسلة اللانثانات .

وتأكيداً للاستنتاج الذي وصلنا إليه سابقاً ، فلقد لوحظ أن شحنة النواة المؤثرة لايون M^{3+} تتغاير عكسياً مع نصف قطر الايون أي :

$$Z^*_{M^{3+}}\ k\ \ 1/r_{m^{3+}}$$

و هذه العلاقة سارية المفعول علي جميع ايونات سلسلة اللانثانات .

العناصر :-

اللانثانات ليست نادرة الوجود كما يستدل من تسميتها بالترابيات النادرة غير ان الخامات المحتوية عليها توجد في أماكن قليلة نسبياً .كما أن كل خام من خاماتها يحتوي علي عدد من هذه العناصر بمحتوي كبير لبعض منها وبمحتوي ضئيل للبعض الاخر.وهذه الخامات لا تحتوي علي فلز **pm** ذي النشاط الاشعاعي،وهو احد نواتج إنشطار اليورانيوم **235-** .

وتقع خامات هذه العناصر في صنفين رئيسيين وهما :

1- ترابيات مجموعة السيريوم وهي تحتوي بالدرجة الرئيسة علي العناصر الخفية **(Gd → Eu)** .

2- ترابييات مجموعة البيتريوم وتحتوي بالدرجة الرئيسة علي العناصر الثقيلة **(Gd → Lu)** .

وبجانب هذه الخامات توجد خامات أخري تحتوي علي كميات قليلة من هذه العناصر .ومن هذه الخامات فوسفات وزينخات وموليبدات وعناصر **Ca** و **Sr** و **Pb Fe** .

وان طرق استخلاص وفصل هذه العناصر معقدة جداً ونكتفي في هذا الباب ان نقدم وصفاً موجزاً فقط.يتضمن استخلاص هذه العناصر الخطوات الآتية

1- تركيز الخام .

2- معاملته كيميائياً .

3- فصل كل عنصر علي انفراد .

ووجد أن طرق الفصل المتبعة كثيرة جداً ومنها ما هو تقليدي ومـــا هو حديث. حيث تفصل هذه العناصر عادة بحالة التأكسد +3 .ومـــن طـــرق الفصل المتبعة هي البلـــورة التجزيئيـــة والترســـيب التجزيئـــي والتجـــزؤ الحراري.وتشمل طرق الفصل الحديثة الاســـتخلاص بالمـــذيبات والتبـــادل الأيوني وتقنيات الكروماتوجرافي .

ونجد أن هذه العناصر ذات فعالية كيميائية شديدة فالعناصر الخفيفـــة منها ما يفقد بريقه بسرعة في الهواء الرطب.وهي تشتعل في الهواء ما بـــين درجة حرارة **200** إلي **400** مئوية معطية الأوكسيدات M_2O_3 .

والعناصر الخفيفة منها تتحد مباشرة مع الهيدروجين مكونة هيدريدات خلالية صيغتها التقريبية MH_3 .وهي تلفظ الهيدروجين الممتص عند تسخينها في الفراغ بدرجة حرارة تزيد عن **1000** درجة مئوية.وعند درجات الحرارة العالية تتحد اللانثانات مباشرة مع الكربون والسيليكون والنيتروجين والفسفور والكبريت والزرنيخ والهالوجينات والبورون .

ومركباتها مع الكربون والبورون والهيدروجين خلاليـــة (مركبـــات غير نســـبية).امـــا مركباتهـــا مـــع لاعناصـــر الطوائـــف **V** و **VI** و**VII** فتخضع لقوانين الاتحاد الكيميائي والتكافؤ .وهـــذه العناصـــر تتفاعـــل مـــع الماء محررة الهيدروجين .

الخصائـــص المغناطيســـية :-

ان جميـــــع ايونـــــات M^{3+} لسلســـــلة اللانثانـــــات باســـــتثناء La^{3+} $(4f^0 5d^0 6s^0)$ و Lu^{3+} $(4f^{14} 5d^0 6s^0)$ تعد ذات صفات بارامغناطيســـية يسهم في هذه البارامغناطيسية كل من حركة برم الالكترون وحركة مداره.

ولقد لاحظنا عند شرح الخصائص المغناطيسية للعناصر الانتقالية فيما سبق أن عزومها المغناطيسية تتقرر بدرجة رئيسية بعدد الالكترونات المنفردة في مدارات **d** وما دامت هذه الالكترونات تشترك في التفاعلات الكيميائية وتكوين الروابط مع الليجاندات المختلفة .فأن البارامغناطيسية التي تعزي الي حركة المدار تخمد بواسطة الليجاندات المترابطة وهكذا تعزي بارا مغناطيسيتها الملحوظة بدرجة رئيسية الي حركة برم الالكترونات المنفردة .

ان الكترونات **4f** في اللانثانات تحتل موقعاً في الايون وهي محجوبة بصورة جيدة عن تأثير الإخماد الذي تسببه الليجاندات وبهذا فلغرض تقرير عزومها المغناطيسية يجب ان تؤخذ حركة مداراتها بنظر الاعتبار جنباً الي جنب مع حركة برم الالكترونات.وبعبارة أخري ،يجب ان يؤخذ أزواج برم – مدار **Coupling Ls** بنظر الاعتبار .

وهذا يعني ان العزم المغناطيسي الفعال لايونات اللانثانات بقدر دلالة **S** (عزم البرم الزاوي) و **L** (العزم الزاوي للمدار و **J** (العزم الزاوي الكلي) العلاقة لاتية تعبر عن العزم المغناطيسي الفعال لايونات M^{3+}

$$\mu_{eff} = \mu = g\sqrt{J(J+1)}\,BM$$

حيث **g** هو معامل انفصام لانده **Lande Splitting factor** ويعبر عنه بدلالة **S** و **L** و **J** كما يلي

$$g = 1 + J(J+1) + S(S+1) - L(L+1) / 2J(J+1)$$

ونجد في الجدول التالي العزوم المغناطيسية الفعالة(محسوبة من المعادلة) لايونات M^{3+} ولأغراض المقارنة نبين في هذا الجدول أيضاً العزوم

المغناطيسية التجريبية وكذلك العزوم المغناطيسية المحسوبة باعتبار حركة برم الإلكترون فقط وذلك من المعادلة .

$$\mu_{eff} = \mu = \sqrt{4s(S+1)}$$

قيم العزوم سالمغناطيسية لايونات M^{3+}

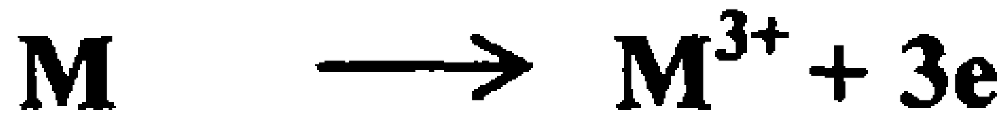
الأيون	الكترونات 4f	عدد الالكترونات المنفردة	S	L	J	g	μ_s	μ	μ_{exp}
La^{3+}	0	0	0	0	0	-	0.0	0.00	دايا مغناطيسي
Ce^{3+}	1	1	1/2	3	5/2	6/7	1.7	2.54	2-5
Pr^{+3}	2	2	1	5	4	4/5	2.8	3.58	3.55
Na^{3+}	3	3	2/3	6	9/2	8/11	3.9	3.62	3.59
Pm^{3+}	4	4	2	6	4	3/5	4.9	2.70	-
Sm^{3+}	5	5	5/2	5	5/2	2/7	5.9	0.84	1.47
Eu^{+3}	6	6	3	3	0	-	6.9	0.00	3.38
Gd^{+3}	7	7	7/2	0	7/2	2	7.94	7.94	8.03
Tb^{+3}	8	8	3	3	6	3/2	6.9	9.70	9.30
Dy^{3+}	9	9	5/2	5	15/2	4/3	5.9	10.60	10.55
Ho^{3+}	10	10	2	6	8	5/4	4.9	10.60	10.40
Er^{3+}	11	11	3/2	6	15/2	6/5	3.9	9.60	9.50
Tm^{3+}	12	12	1	5	6	7/6	2.9	7.60	7.35
Yb^{3+}	13	13	1/2	3	7/2	8/7	1.7	4.50	4.50
Lu^{3+}	14	14	0	0	0	-	0.0	0.0	دايا مغناطيسي

حـــــالات التأكســـــد :-

لا تبدي عناصر اللانثانات التعدد في حالات التأكسد الذي لاحظناه في العناصر الانتقالية فيما سبق ومهما يكن التركيب الالكتروني لهذه العناصر في حالة السكون فجميعها تعطي حالة التأكسد +3 .تعد حالة التأكسد هذه من أكثر حالات التأكسد استقراراً لهذه العناصر .

تبدي هذه العناصر فـــي حالـــة التأكســـد +3 خصـــائص كيميائيـــة متشابهة.ان سبب ثبات حالة التأكسد +3 لا يتضح من مجـــرد النظـــر الـــي التركيب الالكتروني لأغلفة تكافؤ هذه العناصر.وباستثناء عناصر Sm و Eu وYb التي تبلغ أيضاً حالة التأكسد +2 ،وعناصر Ce و Pr و Tb التي تبلغ أيضا حالة التأكسد +4 ، لا يعطي أي عنصر آخر في هذه السلســلة غيــر حالة التأكسد +3 يتم بلوغ حالة التأكسد +4 فـــي عناصـــر Ce و Pr و Tb وذلك بفقدان الكترون واحد من مدارات 4f إضافة الي فقدان الكترون مدارات 5d والكتروني 6s .

وبإمكاننا ان نجري مقارنة بين حالات التأكسد المذكورة أعلاه وذلك في المحلول المائي استناداً الي قيم جهود التأكسد لأنصاف التفاعلات الآتيـــة المقيسة بوحدة فولت بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي .


$$M \longrightarrow M^{3+} + 3e$$


$$M^{2+} \longrightarrow M^{3+} + e$$


$$M^{3+} \longrightarrow M^{4+} + e$$

ويبين الجدول التالي قيم جهود التأكسد في محلول مـــولاري واحـــد لحامض البركلوريك وبدرجة حرارة 25 مئوية .

قيــــم جهـــــود التأكســـد

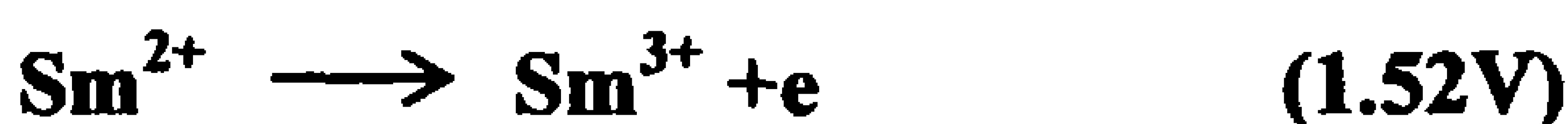
الفلز	$M \rightarrow M^{3+} +3e$	M^{3+}	$M^{2+} \rightarrow M^{3+} +e$	$M^{3+} \rightarrow M^{4+} +e$
La	2.52	$4f^0$		
Ce	2.48	$4f^1$		
Pr	2.46	$4f^2$		-1.74
Nd	2.43	$4f^3$		-2.86
Pm	2.42	$4f^4$		
Sm	2.41	$4f^5$	1.55	
Eu	2.40	$4f^6$	0.43	
Gd	2.397	$4f^7$		
Tb	2.391	$4f^8$		
Dy	2.35	$4f^9$		
Ho	2.32	$4f^{10}$	0.57	
Er	2.30	$4f^{11}$		
Tm	2.28	$4f^{12}$		
Yb	2.27	$4f^{13}$	1.15	
Lu	2.25	$4f^{14}$		

وتشير قيم جهود التأكسد الموجبة للتحول $M \rightarrow M^{3+} +3e$ إلـــي أن عناصر اللانثانات تعد من العوامل المختزلة القوية جداً.بحيث أنها تتحول إلي حالة التأكسد +3 بسرعة فائقة .وان التناقص التدريجي الضئيل لقــيم جهــود التأكسد يشير إلي نقصان ضئيل في الفعالية الكيميائية نحو هذا التحول .

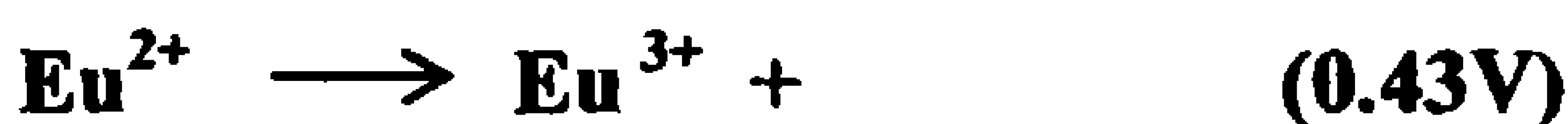
وتشير قيم جهود التأكسد أيضا الي الثبات الإضافية التي تصـــاحب مدارات 4f عندما تكون شاغرة كلياً او نصف ممتلئة او ممتلئة كلياً. كما ان ايون Ce^{2+} $(4f^{0})$ علي سبيل المثال، أسهل تكوناً مـــن ايـــون Pr^{4+}(4f).وان ايـــون Ce^{4+} أيضـــا أبطـــأ اختـــزالاً الـــي حالـــة التأكســـد 3+ مـــن ايون Pr^{4+} يلاحظ أيضا أن ايوني $(4f^{14})Yb$ و$(4f^{7})Eu^{2+}$ يعدان من اضعف العوامل المختزلة لحالة التأكسد 2+ .

1- حـــالة التأكســـد 2+ :-

نجد أنه في حالة تأكسد غير شائعة بين عناصر اللانثانات تحدث هذه الحالة التاكسدية بفقدان الكتروني مدار 6s والعناصر التي تغطي فـــي هـــذه الحالة التأكسدية هي اما مستقرة في المحلول او معروفة فقـــط فـــي الحالـــة الصلبة ان عناصر Sm و Eu وYb في المحلول تعطي حالـــة التاكســـد 2+ وهذه العناصر الثلاثة بحالة للتأكسد هذه تعد عوامل مختزلة قوية



$$Sm^{2+} \longrightarrow Sm^{3+} + e \qquad (1.52V)$$



$$Eu^{2+} \longrightarrow Eu^{3+} + \qquad (0.43V)$$

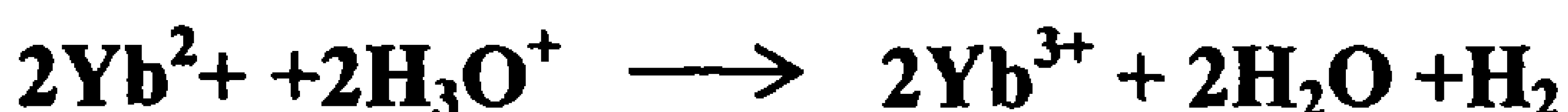


$$Yb^{2+} \longrightarrow Yb^{3+} + e \qquad (1.15V)$$

وكما تشير قيم جهود التأكسد المذكورة أعلاه ،تقع القابلية الاختزالية لهذه الايونات حسب التسلسل Sm^{2+} Yb^{2+} >Eu^{2+} وبعبارة أخري أن ايوني Yb^{2+}, Sm^{2+} تسهل أكسدتهما في المحلول الحامضي إلي حالة التأكسد 3+

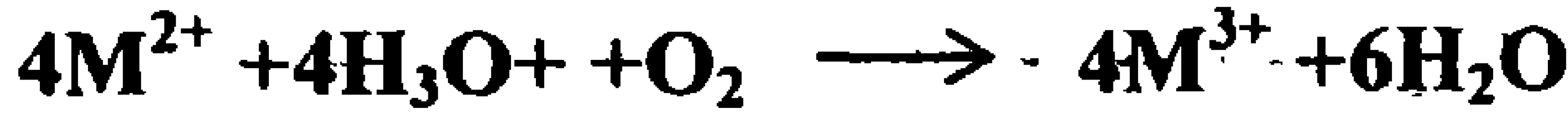


$$2sm^{2}+ +2H_3O^{+} \longrightarrow 2Sm^{3+} + 2H_2O + H_2$$



$$2Yb^{2}+ +2H_3O^{+} \longrightarrow 2Yb^{3+} + 2H_2O + H_2$$

لكن هذه الايونات الثلاثة تتأكسد بوجود الأوكسجين



$$4M^{2+} + 4H_3O^+ + O_2 \longrightarrow 4M^{3+} + 6H_2O$$

والايونات المعروفة في الحالة الصلبة هما ايـونـي Tm^{2+} ; Nd^{2+} ومركباتهما المعروفة هو ثنائي هاليدات .

ونري أن ايونات هذه العناصر بحالة التأكسد +2 تحتوي علي الكترونات منفردة في مدارات **4f** ومركباتها ملونة وذات صفات بارامغاطييسية. غير أن ايون Yb^{2+} في مركب $YbCl_2$ يعد ذات صفات دايامغناطيسية لأنه يبلغ التركيب الالكتروني $4f^{14}$ عن طريق نقل الكترون **5d** الي مدارات **4f** .

وتحضير ثنائي هاليدات عناصر **Sm** و **Eu** و **Yb** من ثلاثي هاليداتها اما بواسطة التجزؤ الحراري أو بواسطة اختزالها بواسطة اختزالها بواسطة الهيدروجين أو الألمنيوم أو الأمونيا . إن اغلب هذه الهاليدات يتجزأ عن درجات حرارية عالية .فعلي سبيل المثال .



$$3Sm\,X_2 \longrightarrow Sm + 2Sm\,X_3$$

ومن أكثر هذه الهاليدات استقراراً نحو التجزؤ هو المركب $EuCl_2$.

حالة التأكسد +3 :-

وهذه هي حالة التأكسد العامة لجميع عناصر اللانثانات. وهي حالة تأكسد تتسم بصفات قاعدية .تتناقص الصفات القاعدية بازدياد العدد الذري للعناصر وبشكل ينسجم مع التناقص المطرد لنصف القطر الأيوني عبر هذه السلسلة وعلي العموم تحصل حالة التأكسد هذه بفقدان الكتروني مدار **6s** والكترون المدارات **5d** .

وتكون ايونات M^{3+} أملاحاً بسيطة مع اغلب الايونات وهذه الاملاح مستقرة في المحلول وكذلك في الحالة الصلبة . الأملاح الناتجة مع ايونـــات OH^- و $CO_3{}^{2-}$ و $SO_4{}^{2-}$ و NO_3^- و $C_2O_4{}^{2-}$ تتجزأ بالتســخين الشــديد معطية أولاً أملاحاً قاعدية ثم أوكسيدات.

أما الأملاح المائية المحتوية علي ايونـــاتَ مثـــل F^- و Cl^- و Br^- و $PO_4{}^{3-}$ فتحلل مائياً عند التسخين معطية الأوكسيدات في آخر الأمر تتصف أملاحها مع ايونـــات Cl^- و Br^- و I^- و NO_3^- و CH_3COO بقابليـــة ذوبانها في الماء ،غير أن أملاحها مع ايونـــات مثـــل F^- و OH^- و O^{2-} و $CO_3{}^{2-}$ و $PO_4{}^{3-}$ و $C_2O_4{}^{2-}$ غير قابلة للذوبان في الماء .

وتحضر أوكسيدات M_2O_3 من تسخين الفلـــز مـــع الأوكســـجين أو بواسطة التجزؤ الحـــراري لأحـــد مركبـــات $M(OH)_3$ و $M_2(CO_3)_3$ و $M(NO_3)_3$ جميع هذه الأوكسيدات غير قابـــل للـــذوبان فـــي المـــاء وهـــي تمتص الماء وثـــاني اوكســـيد الكربـــون الهـــواء مكونـــة الهيدروكســـيدات والكربونات علي التوالي .

وتحضر الهيدروكســـيدات $M(OH)_3$ بمثابـــة رواســـب جيلاتنيـــة بإضافة الامونيا او محلول مادة قلوية الي احد املاح M^{3+} الذائبة. وتتصـــف هذه الهيدروكسيدات بإنها ذات صفات قاعدية ،وهي ليست أمفوتيرية تمـــتص ثاني أوكسيد الكربون متحولة إلي الكربونات تتناقص قاعدية الهيدروكسيدات بازدياد العدد الذري للفلز .

وقد حضرت لهذه العناصر أملاح الأحماض الأوكسجينية مثل أملاح الكبريتات والنترات والبركلورات .وهذه الأملاح عموماً قابلة للـــذوبان فـــي الماء وتتبلور منه بهيأة أملاح مائية . وتحضر هـــذه الأمـــلاح مـــن إذابـــة

الأوكسيدات أو الهيدروكسيدات أو الكربونات في الحامض المناسب. كما تحضر فلوريدات هذه العناصر من اضافة حامض الهيدروكلوريك اي محلول احد الأملاح الذائبة .

وتحضر كلوريداتها بواسطة الاتحاد المباشر أو من تسخين الأوكسيدات مع كلوريد كربونيل $COCl_2$ او كلوريد الامونيوم



$$M_2O_3 + COCl_2 \longrightarrow 2MCl_3 + 3CO_2$$



$$M_2O_3 + 6NH_4Cl \longrightarrow 2MCl_3 + 3H_2O + 6NH_3$$

وتحضر بروميدات هذه العناصر وايوديداتها بطرق تشبه طرق تحضير الكلوريدات .

ولهذه العناصر ميل كبير لتكوين أملاح مزدوجة مثل أملاح النترات المزدوجة $2M(NO_3)_3\ 3M^{II}(NO_3)_2 .\ 24H_2O$ حيث M^{II} تمثل احد عناصر **Mg** و**Zn** و **Ni** و **Mn** مع **EDTA** مثل **[M(EDTA)]** و $M(NO_3)_3\ 2NH_4NO_3 .\ 4H_2O$ وأملاح الكبريتات المزدوجة مع العناصر القلوية مثل $M_2(SO_4)_3\ 3Na_2SO_4 .12H_2O$ وأملاح الكربونات المزدوجة مثل $M_2(CO_3)_3\ 3Na_2CO_3 .12H_2O$.

ولهذه الأملاح المزدوجة أهمية كبيرة في طرق فصل اللانثانات. فعلي سبيل المثال ان أملاح الكبريتات المزدوجة لعناصر **La –EU** قليلة الذوبان جداً في محلول Na_2SO_4 .بينما أملاح عناصر **Gd –LU** جيدة الذوبان في محلول Na_2SO_4 .

وباستعمال هذه الاملاح المزدوجة يمكن فصل اللانثانات في مجموعتين،الاولي مجموعة السيريوم وهي تضم العناصر **La –EU**

ومجموعة تيريوم التي تضم العناصر Gd –LU.ويمكن استعمال تفاعلات التأكسد–الاختزال في عمليات فصل اللانثانات .

ونجد ان فلزاً واحداً فقط وهو السيريوم يمكن تحويله الي حالة التأكسد +4 وان عناصر Sm و Eu و Yb فقط يمكن اختزالها الي حالة التأكسد +2 ولعناصر اللانثانات عموماً ميل معتدل لتكوين المعقدات ويزداد هـذا الميـل بازدياد العدد الذري للفلز. ويمكن ان يرجع هذا الميل المعتدل الـي عـاملين أولهما هو أان مدارات 4f محجوبة بصورة جيدة عن المحيط الخـارجي ولا تتوفر الكتروناتها بسهولة لأغراض الترابط .

والعامل الثاني هو أن أنصاف أقطار هذه الايونـات كبيـرة نسـبياً (مقارنة بأنصاف أقطار ايونات العناصر الانتقالية) ولا تساعد علـي نشـوء ترابط كهروستاتيكي قوي .

وبرغم هذين العاملين يعرف لهذه العناصر عدد كبير من المعقـدات واغلب المعقدات هي من ناتج المدار الخارجي (اشتراك مدارات 5d و 6s و 6p في تكوين الروابط) تزداد ثبات هذه المعقدات نحو التحلل بازدياد العـدد الذري او بنقصان نصف القطر الأيوني .

كما ان هذه الايونات في المحلول تتحد مـع عـدد مـن الايونـات. وبهذه الطريقة تكون معقدات مثل معقدات الهاليد MX^{2+} ومعقدات الكبريتات مثل $CeSO_3^+$ ومعقدات الاوكزالات مثل $CeC_2O_4^+$ وهذه المعقدات يصعب جداً فصلها من المحلول .

وإضافة الي المعقدات المذكورة أعلاه تكون هذه العناصر معقدات مع بعض الليجاندات العضوية وهذه معقدات ذات ثبـات تكفـي لفصـلها مـن المحلول.وهي معقدات كيليتية وغير كيليتية.

المعقدات الكيليتية معروفة أكثر من المعقدات غير الكيليتية يشـــمل النوع الاول معقداتها مع بيتاداي كيتونات $[M(B\text{-diketone})_3]H_2O$ ومـــع 8- هيدروكسي كوينولين (oxine) $[M(oxine)_3]$ ويشـــمل النـــوع الثـــاني معقدات امينية مثل $MX_3.YRNH_2.MCl_3.XNH_3$ وهـــي معقـــدات اشـــبه بالمركبات الجزيئية .

وبما ان اللانثانات ذات كهروموجبية عالية ،فلها ميل ضعيف ،ان لم يكن معدوماً،لتكوين معقدات مع الليجاندات ذات الترابط II .ومع ذلك فهـــي تكون معقدات قليلة مع 10,1 فينانترولين ومع بابيريديل .

كما تم أيضاً معرفة بعض معقداتها مع سايكلوبنت دايين وصيغة هذه المعقدات هي $(C_5H_5)M$.وهذه المعقدات أيونية ولها عزوم مغناطيسية تماثل العزوم المغناطيسية لايوناتها M^{3+} .

حـــــالة التأكســـــد +4 :-

تتكون حالة التأكسد +4 من قبل عناصر Ce و Pr و Tb فقط وهذه الحالة لعنصر Ce معروفة في الحالة الصلبة وفي المحلول. أما للعنصـــرين الآخرين فهي معروفة في الحالة الصلبة فقط. يعد أوكسيد CeO_2 أفضل مـــا يعرف من مركبات السيريوم .

ويتم الحصول علي هذا الأوكسيد بمثابة مسحوق ابيض مـــن حـــرق هيدروكسيد الســـيريوم $Ce(OH)_3$ أو احـــد أملاحـــه الأوكســـجينية (مثـــل النترات أو الكربونات أو الاوكزالات) في الهواء لا يتفاعل هـــذا الأوكســـيد مع حامض الهيدروكلوريك أو مـــع حـــامض النايتريـــك أو هيدروكســـيدات العناصر القلوية .

وهذا الأوكسيد يذاب في الأحماض بوجود عامل مختزل مثل H_2O_2 او ايون Sn^{2+} حيث يتحول الي حالة التأكسد +3 في حامض النايتريك وبوجود عامل مؤكسد قوي مثل بيروكسي ثنائي كبريتات .

ويؤدي تفاعل Ce^{4+} في محلوله مع الامونيا أو هيدروكسيد فلز قوي إلي تكوين الأوكسيد المائي $CeO_2.XH_2O$.وهذا الأوكسيد أسهل ذوباناً في الأحماض من الأوكسيد اللامائي .

ويكون السيريوم بحالة التأكسد +4 املاحاً مزدوجة .وفي بعض هذه الأملاح يوجد السيريوم بهيأة معقد انيوني.واشهر هذه الأملاح الملح المزدوج $2NH_4NO_3.Ce(NO_3)_4$ الذي يتخذ الصيغة $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ التي تظهر السيريوم بهيأة معقد انيوني . وبوصف ايون Ce^{4+} في المحلول بأنه عامل مؤكسد قوي جداً .

$$Ce^{4+} + e \longrightarrow Ce^{3+}$$

ويعتبر جهد اختزاله علي نوع المحلول الحامضي الذي يوجد فيه السيريوم،فهو يساوي **1.44** فولتاً في محلول H_2SO_4 ذي التركيز **1** مولاري. ويساوي **1.70** فولتاً في محلول حامض البركلوريك ذي التركيز **2** مولاري. وسبب هذا الاختلاف هو ان ايون Ce^{4+} لا يوجد بهيأة بسيطة في المحلول المائي.وقد يكون ايونات معقدة مع بعض الايونات مثل NO_3^- و Cl^- .

وحالة التأكسد +4 لعنصر **Pr** معروفة في أوكسيده فقط.ان حالة التأكسد هذه غير مستقرة في المحلول .فعند معاملة PrO_2 مع حامض النايتريك او حامض الكبريتيك (أحماض غير مختزلة) يحصل اختزال Pr^{4+} الي Pr^{3+} مع تحرر الأكسجين .

وحالة التأكسد +4 معروفة لعنصر **Tb** في الحالة الصلبة فقط لأوكسيده وفلوريده . يحضر TbF_4 من Tbf_3 مع الفلور .

ثانياً : الإكتانـــات :-

مقدمـــة :-

هـي العناصــر التــي تلــي الاكتينيــوم فــي الــدورة الســابعة للجدول الدوري.وهي عناصر مشعة ولهذا السبب فهي ذات أهمية بالغة جــداً في دراسة الكيمياء النووية والمباديء الخاصة بتحويل الكتلة إلي طاقة .ولهذا السبب أيضا نالت مركباتها اهتماماً كبيراً من الدراسة والبحث .

وعلي الرغم من ان عدداً من هذه العناصر قد فصل بكميات ضــئيلة تقدر بعدد من المليجرامات أو اقل الا انه يتوفر عنها كمية كبيرة من البيانات والمعلومات الدقيقة .ان الأعمال التجريبية عــن خــواص هــذه العناصــر ومركباتها الثوريوم واليورانيوم فقط يوجدان في الطبيعــة بكميــات تســهل دراستهما علي مقياس عياني .

أما العناصر الأخري فهي تصنع بواسطة القذف النووي ،ونجــد ان الكميات الناتجة منها لا تسهل دراستها الإ بواسطة تقنيات دقيقة تتضمن اقتفاء الكميات الاثارية لهذه العناصر.تنصب معظم الأعمال المختبريــة والبحــوث حول الاكتانات علي تحضير هذه العناصر وفصلها بصورة نقية تسهل القيام بالأعمال التجريبية في الفيزياء النووية .

وليس من الســهل تحديــد التركيــب الالكترونــي للمــدارات فــي هذه العناصــر، إذ أن طاقــة مــدارات **7p,7s,6d,5d** متقاربــة وخاصــة في القسم الأول من عناصر هذه السلســلة .كمــا ان هــذه المــدارات قــد تتشابك في الفضاء مما يشير إلي إمكانيــة إشــراك هــذه المــدارات فــي عمليات الترابط الكميائي .

ومع ذلك،هناك اتفاق عام حول التركيب الالكتروني لعناصر الاكتانات،وهو أن الأغلفة الرئيسية $n = 1,2,3,4$ وهذه العناصر وكذلك مدارات 7s,6p,6s,5p,5s جميعها مكتملة بالأعداد اللازمة من الالكترونات،غير ان الاختلاف هو في توزيع الالكترونات بين مدارات 6d,5f .

والتركيب الالكتروني المبين في الجدول التالي لينسجم مع كون فلز Ac_{89} وهو الفلز الأول في سلسلة اللانثانات (الدورة السادسة)،كما ينسجم مع كون هذه العناصر تشكل سلسلة قائمة بذاتها تسمي سلسلة الاكتانات.

التركيب الالكتروني لسلسلة الاكتانات

الفلز	رمز الفلز	العدد الذري	التركيب الالكتروني لغلاف التكافؤ		
Actinium	Ac	89		$6d^1$	$7s^2$
Thorium	Th	90		$6d^2$	$7s^2$
Protactinium	Pa	91	$5f^2$	$6d^1$	$7s^2$
Uranium	U	92	$5f^3$	$6d^1$	$7s^2$
Neptunium	Np	93	$5f^4$	$6d^1$	$7s^2$
Plutonium	Pu	94	$5f^6$		$7s^2$
Americium	Am	95	$5f^7$		$7s^2$
curium	Cm	96	$5f^7$		$7s^2$
Berkelium	Bk	97	$5f^9$	$6d^1$	$7s^2$
Californium	Cf	98	$5f^{10}$		$7s^2$
Einsteinium	Es	99	$5f^{11}$		$7s^2$
Ferminium	Fm	100	$5f^{12}$		$7s^2$
mendelevium	Md	101	$5f^{13}$		$7s^2$

ويبين الجدول السابق ان الكترون 5f الاول يدخل هذه المدارات عند فلز $_{90}$Th وبذا تبدأ سلسلة لاكتانات من فلز Ac_{89} (علي غرار ابتداء سلسلة اللانثانات من فلز La_{57}) ومع ذلك هنالك اعتقاد مفاده ان الكترون 5f الأول يدخل عند فلز Np_{93} .

وبذا نحصل علي سلسلة من العناصر تسمي يورانيدات Urenide تبدأ من فلز U_{92}.وبموجب هذا الاعتقاد وتعد عناصر U_{92},Pa_{91},Th_{90},Ac_{81} أعضاء في الطوائف VIB,VB,IVB,IIB علي التوالي،وبذا فهي تعد أعضاء في سلسلة العناصر الانتقالية الرابعة (6d) كما يأتي :

		II B		IV B	VB	VIB
3d	سلسلة	Sc_{21}		Ti_{22}	V_{23}	Cr_{24}
4d	سلسلة	Y_{39}		Zr_{40}	Nb_{41}	Mo_{42}
5d	سلسلة	La_{57}	Ce_{58}	Hf_{72}	Tu_{73}	W_{74}
			اللانثانات -Lu_{71}			
6d	سلسلة	Ac_{89}		Th_{90}	Pa_{91}	U_{92}

ومما يبرر هذا الاعتقاد وجود حالة التأكسد +3 المستقرة لفلز Ac_{89} وحالة التأكسد المستقرة +4 لفلز Th_{90}، حالة التأكسد المستقرة +5 لفلز Pa_{91} ، حالة التأكسد المستقرة +6 لفلز U_{92}. وبموجب هذا الاعتقاد تتخذ هذه العناصر الاربعة التراكيب الالكترونية الاتية لاغلفة التكافؤ .

Ac_{89}	$4f^0$	$6d^1$	$7s^2$
Th_{90}	$4f^0$	$6d^2$	$7s^2$
Pa_{91}	$4f^0$	$6d^3$	$7s^2$
U_{92}	$4f^0$	$6d^4$	$7s^2$

وعلي الرغم من تشابه السلوك الكيميائي لهذه العناصر الأربعة مع السلوك الكيميائي لبعض عناصر الطوائف المذكورة أعلاه ، إلا انه استناداً الي أدلة أخري ، أدرجت هذه العناصر ضمن سلسلة عناصر الاكتانات.تشمل هذه الأدلة ما يأتي.

1- الخصائص الكيميائية .
2- اطياف الامتصاص للمركبات في الحالة الصلبة وفي المحلول .
3- بيانات التركيب البلوري .
4- الخصائص المغناطيسية .
5- البيانات الطيفية حول الحالة الغازية .

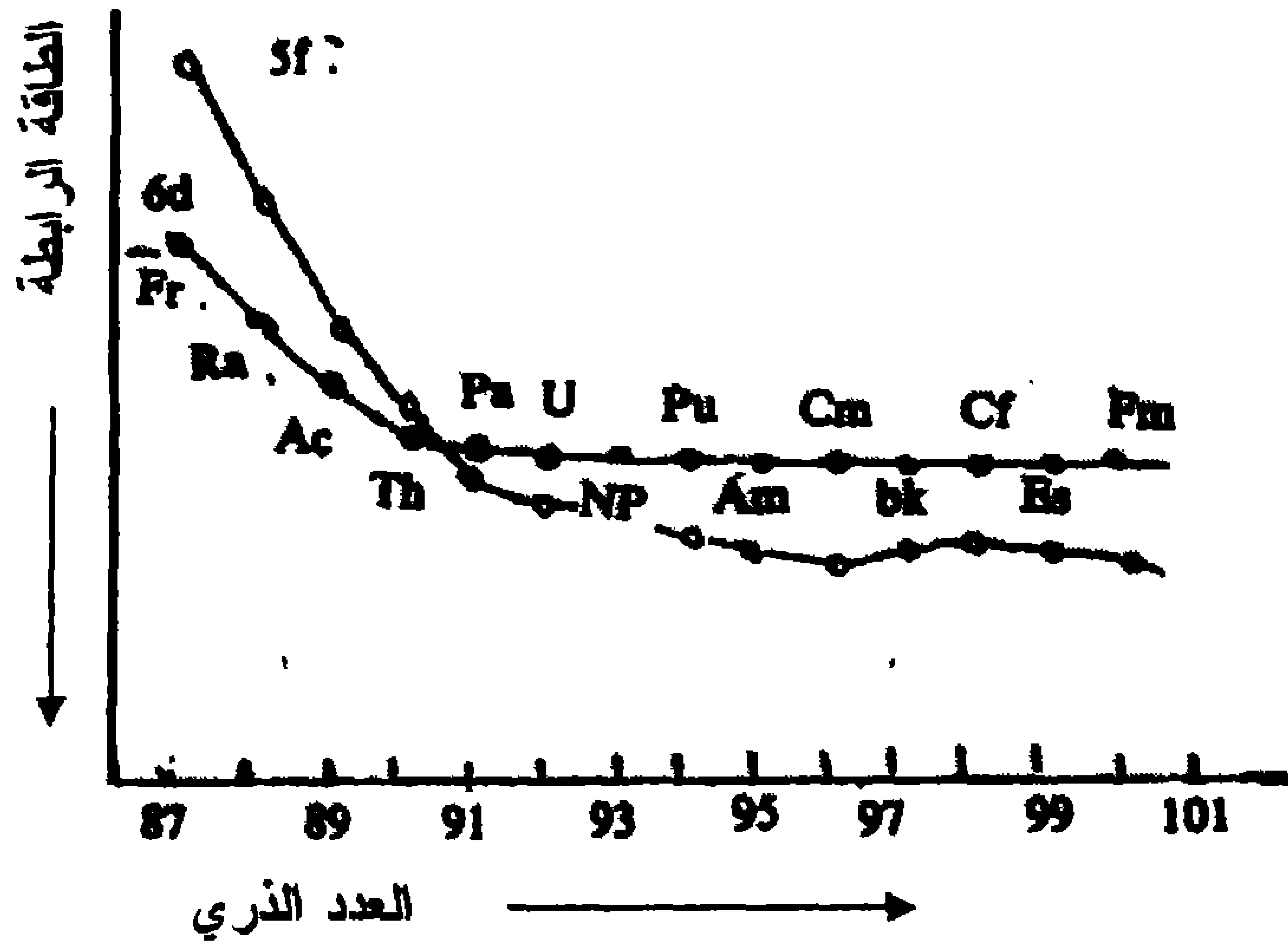
<u>مقارنة التركيب الالكتروني لسلسلتي اللانثانات والاكتانات :-</u>

ان نظام ملء مدارات **5f** في الاكتانات يحصل بصورة اقل انتظاماً مما عليه في ملء مدارات **4f** في اللانثانات .وربما سبب ذلك هو ان فرق الطاقة بين مدارات **5d , 6d** في الاكتانات يقل كثيراً عن فرق الطاقة بين مدارات **5d,4f** في اللانثانات .

ان عدم الانتظام هذا في ملء مدارات التكافؤ هو الذي يدعو الي التساؤل حول التركيب الالكتروني لسلسلة الاكتانات. وتوضح مقارنة التركيب الالكتروني تشابهاً إجمالياً ملحوظاً وميلاً متزايداً للعناصر الخفيفة **(Ac_{89}-Nb_{93})** للإبقاء علي الكترونات **6d** .

ويرجع ذلك اولاً الى ان الفرق بين طاقة مدارات **6d,5f** في الاكتانات اقل بكثير مما عليه بين مدارات **5d,4f** في اللانثانات.

وثانياً من فروق تغير الطاقة الرابطة لالكترونات تكـافؤ الاكتانـات فـي مدارات 6d,5f مع العدد الذري،المبينة في الشكل التالي :



مقارنة وصفية للطاقات الرابطة لالكترونات 6D , 5F

ويبين الشكل صورة وصفية للطاقات الرابطة لالكترونات التكافؤ في مدارات 6d,5f للاكتانات.وهذا الشكل يشير الي ان طاقة مدارات 5f تكـون اعلي نسبياً من طاقة مدارات 8d في بداية سلسلة الاكتانات ،غيـر ان هـذه الطاقة تتنـاقص باسـتمرار بإزديـاد العـدد الـذري وتصـبح اقـل مـن طاقة مدارات 6d .

ولعناصر السلستين تشابه قريب في الخصائص الكيميائية بسبب ملء مدارات 4f في اللانثانات ومدارات 5f فـي الاكتانـات .وهكـذا نجـد ان عنصري Ac,La يمثلان بداية السلسلتين علي التوالي .

وعلي الرغم من وجود تشابه قريب ومهم لعناصر السلسلتين ، فـإن هنالك اختلافات جوهرية بيهما أيضا.وهذه الفروق ترجع بدرجـة رئيسـية

الي الطاقة الرابطة الأقل نسبياً لمــدارات 5f مقارنـــة بالطاقـــة الرابطـــة لمدارات 4f في اللانثانات .

وكذلك ترجع ايضاً الي الحجب الاقل الــذي تعانيــه الكترونـــات 5f مقارنة بالحجب الاكثر فعالية (اكثر تأثراً بالمجال الليجانــدي)الــذي تعانيــه الكترونات 4f في اللانثانات(واقل تأثراً بالمجال الليجاندي)يلاحظ في سلســلة الاكتانات تقارب في طاقة مدارات 7s,6p,6s,5p,5s وخاصـــة فـــي المــدي المحصور بين فلزي Am,U .

وبمـــا ان هـــذه المـــدارات تتشـــابك فـــي الفضـــاء ايضـــاً يمكـــن لهذه المدارات جميعـــاً او لاي منهـــا ان يشـــترك فـــي عمليـــات التـــرابط الكيميائي.فبينما لا تستطيع اللانثانات (او تستطيع الي حـــد مـــا) ان تكـــون معقدات ليس مع ايونات مثل SO_4^- والهاليدات فقط وانما ايضاً مع ليجاندات قادرة علي الترابط π مثل ثلاثي الكيل فوسفين سايكلونبتادايين،وذلك بأشراك الكترونات 5f .

العناصر :-

ان هذه العناصر جميعاً ذات نشاط اشعاعي.وما يوجـــد منهـــا فـــي الطبيعة عناصر قليلة جداً بكميات قليلة جداً. فـــالثوريوم يوجـــد فـــي خـــام مونازايت **monazite** وهو خام يحتوي علي فلزي La,Ce اضافة الي مـــا يقارب 15% من الثوريوم واليورانيوم موجود في خاماتـــه التـــي تحتـــوي بدرجة رئيسية علي اوكسيد U_3O_8 .

وفي هذا الخام أيضا يوجد فلز Pu بكميـــة اقـــل 10^{-11} مـــن كميـــة اليورانيوم الموجودة في نفس الخام.واغلـــب العناصـــر الأخـــري يحصـــر اصطناعياً في المفاعلات النووية بواسطة القذف النووي .

ولقد حضر الثوريوم بطرق عديدة يتضمن بعضها اختزال املاحه البسيطة او المزدوجة بواسطة العناصر القلوية الترابية وبخاصة الصوديوم عند درجات حرارية عالية.وكذلك من تجزؤ رباعي ايوديد الثوريوم فوق شعيرة ساخنة من التنجستين.

أو بواسطة التحلل الكهربائي لمزائج منصهرة تحتوي علي رباعي كلوريد الثوريوم او رباعي فلوريده مع كلوريد الصوديوم او كلوريد البوتاسيوم. كما يحضر أيضاً بواسطة الاختزال عند درجات حرارة عالية لثنائي أوكسيد الثوريوم مع المغنيسيوم او مع مزيج من الصوديوم والكالسيوم .

ويحضر فلز **Pa** بواسطة تجزؤ بخار احد خماسي هاليداته فوق شعيرة التنجستن الساخنة وتحت الضغط، أو يحضر من اختزال رباعي فلوريده بواسطة الباريوم عند درجة حرارة **1500** مئوية .

أما اليورانيوم فيحضر بطرق مماثلة لطرق تحضير الثوريوم. وتحضر عناصر **Cm,Am,Pu,Np** بواسطة اختزال ثلاثي فلوريداتها بواسطة الباريوم عند درجة حرارة تقرب من **1200** مئوية وفي جفنة مصنوعة من أوكسيد البريليوم .

وان هذه العناصر (باستثناء **Am,Th**) ذات كثافة عالية.وهي عناصر فعالة ذات لون فضي،تتأثر بالهواء الرطب.تتفاعل مع اللاعناصر عند الدرجات الحرارية العالية.فالثوريوم يشتعل ذاتياً في الهواء ويتفاعل مع النيتروجين عند درجات حرارة **800** مئوية .

كما يتفاعل مع الماء المغلي.ويتفاعل ببطأ مع حامض الهيدروكلوريك أو حامض الكبريتيك .أما تفاعله مع حامض النيتريك فيفقد الفلز فعاليته

الكيميائية.وهو يذوب في حامض الهيدروكلوريك او حامض الكبريتيك مكوناً أملاح اليورانيوم لحالة التأكسد +4 .

ويشتعل الثوريوم ذاتياً في الفلور، وعند درجة حرارة **250** مئوية يشتعل في أبخرة الكلور أو البروم أو اليود يتحد مع الكبريت عند درجة حرارة **500** مئوية،ومع النيتروجين عند درجة حرارة **1000** مئوية .

الخصائص المغناطيسية :-

الخصائص المغناطيسية لايونات الاكتانات أصعب تفسيراً من الخصائص المغناطيسية لايونات اللانثانات. فالعزوم المغناطيسية المقاسة تجريبياً تقل عن تلك المحسوبة وفقاً للمعادلة السابق ذكرها .

وربما يرجع ذلك إلي تأثر مدارات **5f** بواسطة المجال الليجاندي أكثر من تأثر مدارات **4f** . بهذا المجال لأنها محجوبة عن هذا المجال بصورة جيدة وهذه الملاحظة سبق أن اشرنا إليها حول إمكانية إشراك مدارات **5f** في عمليات الترابط الكيميائي .

حالات التأكسد :-

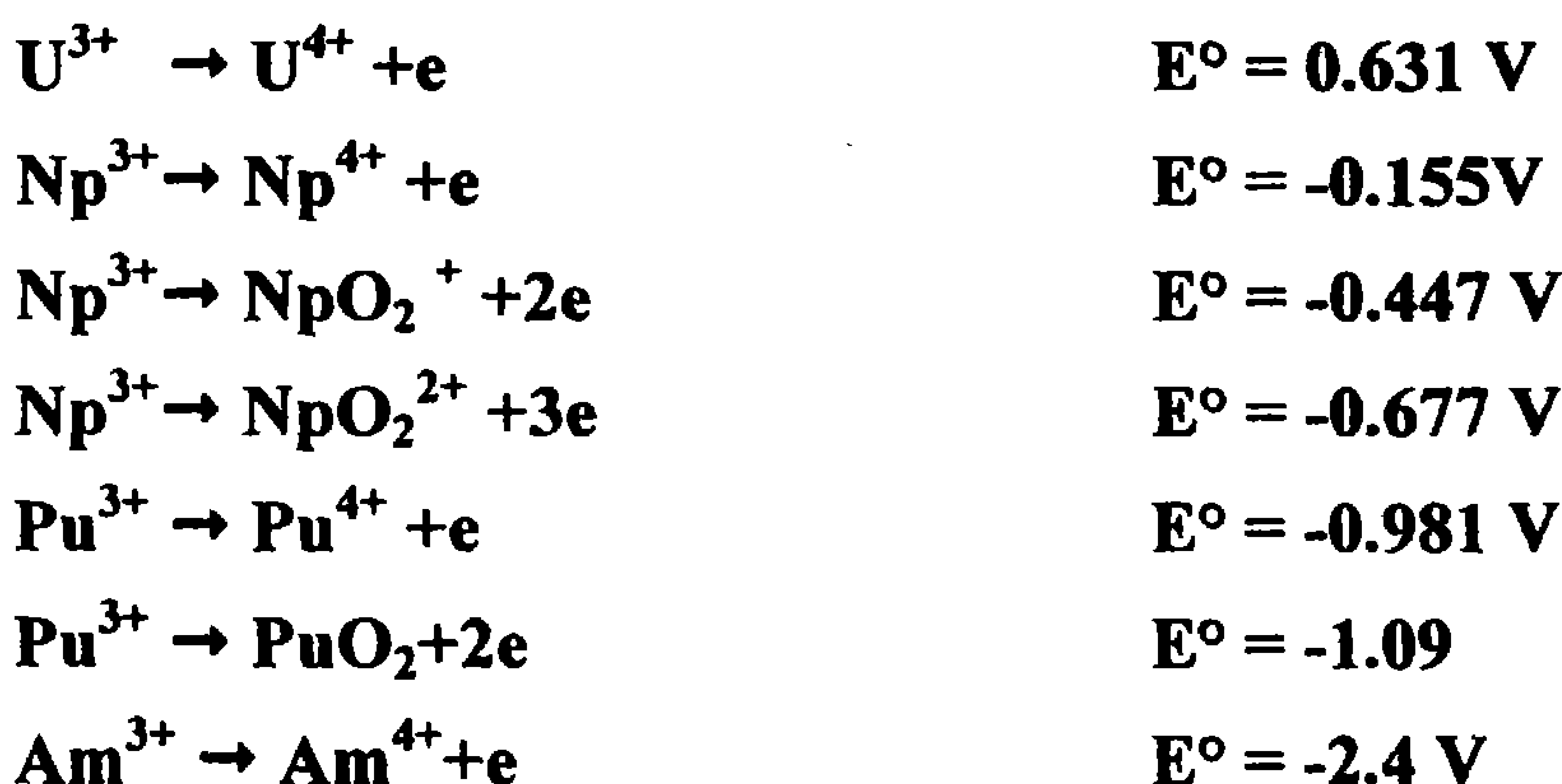
نلخص في الجدول التالي حالات التأكسد المعروفة لعناصر الاكتانات أما في المحلول أو في الحالة الصلبة .

حـــالات تأكســـد الاكتانـــات

الحالة الأكثر استقراراً	التركيب الالكتروني	حالة التأكسد	الفلـــــز
+3	$5f^0$	+3	Ac
+4	$5f^2$	+2	Th
	$5f^1$	+3	
	$5f^0$	+4	
+5	$5f^1$	+4	Pa
	$5f^0$	+5	
+6	$5f^3$	+3	U
	$5f^2$	+4	
	$5f^1$	+5	
	$5f^0$	+6	
+5	$5f^4$	+3	Np
	$5f^3$	+4	
	$5f^2$	+5	
	$5f^1$	+6	
	$5f^0$	+7	
+4	$5f^5$	+3	Pu
	$5f^4$	+4	
	$5f^3$	+5	Pu
	$5f^2$	+6	
	$5f^1$	+7	
+3	$5f^7$	+2	Am
	$5f^6$	+3	
	$5f^5$	+4	
	$5f^4$	+5	
	$5f^3$	+6	
+3	$5f^7$	+3	Cm
	$5f^6$	+4	

الفلـــــز	حالة التأكسد	التركيب الالكتروني	الحالة الأكثر استقراراً
Bk	+3 +4	$5f^8$ $5f^7$	+3
Cf	+2 +3	$5f^{10}$ $5f^9$	+3
Es	+2 +3	$5f^{11}$ $5f^{10}$	+3
Fm	+2 +3	$5f^{10}$ $5f^{11}$	
Md	+2 +3	$5f^{13}$ $5f^{12}$	
No	+3	$5f^{13}$	
Lw	+3	$5f^{14}$	

وعند إجراء مقارنة بين حالات التأكسد يبدو ان حالة التأكسد +3 هي الحالة الأكثر شيوعاً في السلسلتين.وفي سلسلة الاكتانات تزداد حالة التأكسد +3 استقراراً بازدياد العدد الذري.يوضح ازدياد ثبات حالة التأكسد +3 بازدياد صعوبة اكسدة هذه الحالة الي حالة تأكسد اعلي فعلي سبيل المثال .



$U^{3+} \rightarrow U^{4+} + e$ $\quad E^\circ = 0.631\ V$

$Np^{3+} \rightarrow Np^{4+} + e$ $\quad E^\circ = -0.155V$

$Np^{3+} \rightarrow NpO_2^{\ +} + 2e$ $\quad E^\circ = -0.447\ V$

$Np^{3+} \rightarrow NpO_2^{2+} + 3e$ $\quad E^\circ = -0.677\ V$

$Pu^{3+} \rightarrow Pu^{4+} + e$ $\quad E^\circ = -0.981\ V$

$Pu^{3+} \rightarrow PuO_2 + 2e$ $\quad E^\circ = -1.09$

$Am^{3+} \rightarrow Am^{4+} + e$ $\quad E^\circ = -2.4\ V$

كما ان حالات التأكسد المتعددة في الاكتانات تعد اكثر وضوحاً مما عليه في سلسلة اللانثانات.يلاحظ في النصف الاول من سلسلة الاكتانـات ان الطاقة اللازمة للتحول 6d ← 5f قليلة وهي اقل من الطاقة اللازمة للتحول 5d ← 4f في سلسلة اللانثانات .

فعلي سـبيل المقارنـة تبـدي العناصـر المتقدمـة فـي سلسـلة الاكتانات حالات تأكسد عاليـة مثـل +7,+6,+5,+4 لـم تألفهـا عناصـر سلسلة اللانثانات.وفي النصف الثاني من سلسـلة الاكتانـات يـزداد فـرق الطاقـة بـين مـدارات 6d,5f بحيـث ان الطاقـة اللازمـة للتحـول 6d←5f فـي سلسـلة اللانثانـات.وبهـذا تبـدي عناصـر النصـف الثـاني لسلسـلة الاكتانـات حـالات تأكسـد منخفضـة (مثـل حالـة التأكسد +2) .

وحالة التأكسد +3 مشهورة في كلتا السلسلتين ،لكنها لا تقارن كليـاً بين جميع عناصر السلسلتين .كما أن هذه الحالـة التأكسـدية هـي الحالـة المميزة لعناصر اللانثانات،لكنها لا تحصل في المحلول المـائي لعنصـري Pa,Th ،تبدأ إستقراريتها بالازدياد في المحلول المائي بحيث تصبح مستقرة جداً عند عنصر Am والعناصر التي تأتي بعده .

وما دامت الكترونات 5f أسهل إزالـة مـن الكترونـات 4f ،تعـد حالات التأكسد المنخفضة اقل أهمية وحالات التأكسد العاليـة أكثـر أهميـة لعناصر الاكتانات مقارنة بعناصر اللانثانات .

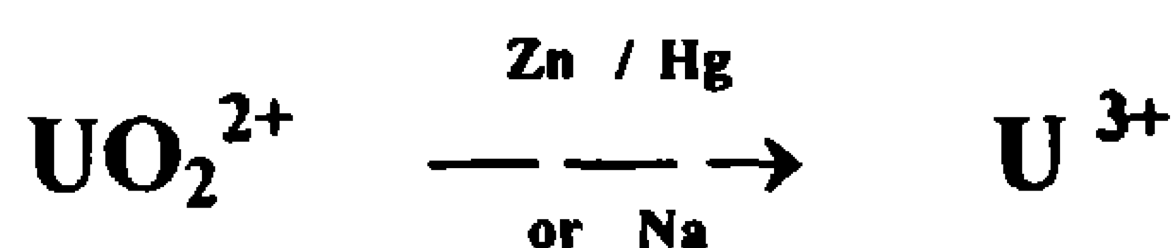
فعلي سبيل المثـال تعـرف حالـة التأكسـد +4 لفلـز Cm فـي الحالة الصلبة (في المركبين CmF_4,CmO_2) وفـي المحلـول المـائي ، في حين لا تعرف الا مركبات Gd^{3+} فقط .

وحالة التأكسد +2 هـي الأقـل حـدوثاً وتلاحـظ فـي عناصـر Md,Fm,Es,Cf,Am,Th فبالنسبة لعنصر الثوريوم توجد في مركبات قليلة مثل ThO,ThI,ThBr. وتلاحظ حالة التأكسد +4 للعناصر Th → Bk .

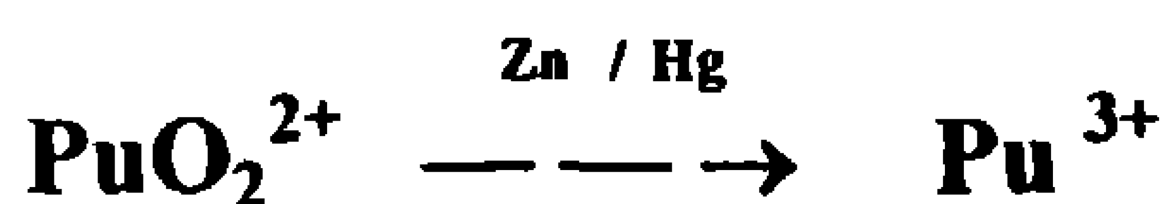
وهي لهذه العناصر أكثر أهميـة مـن حالـة التأكسـد +3 تلاحـظ حالـة التأكسـد +5 للعناصـر Pa → Am وخاصـة فـي مركبـات صيغتها MO_2^{+}. والعناصـر U→ Am تعطـي حالـة التأكسـد +6 فـي مركبات صيغتها MO_2^{+} .

كيمياء حالات التأكسد :

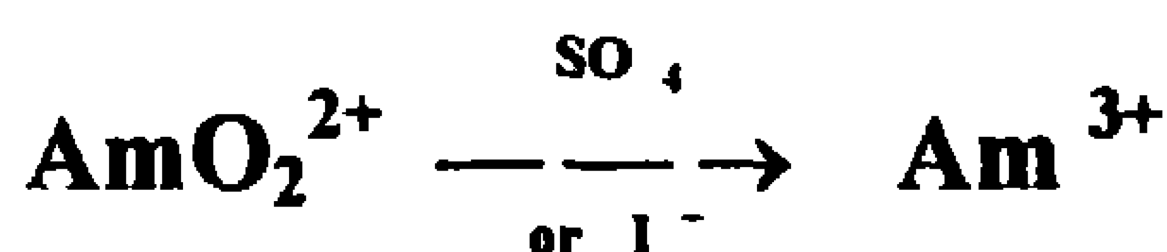
تكون الاكتانات في المحلول الحامضي أربعة أنواع من الكاتأيونـات لحالات التأكسد المحصورة بـين +3,+6 وهـذه الكاتأيونـات هـي MO_2^{+} $^{2+}$,M^{4+},M^{3+} تحضر مركبات حالة التأكسد +3 عادة باحدي طـرق الاختزال .فعلي سبيل الأمثلة :



$$UO_2^{2+} \xrightarrow[\text{or Na}]{\text{Zn / Hg}} U^{3+}$$



$$PuO_2^{2+} \xrightarrow{\text{Zn / Hg}} Pu^{3+}$$

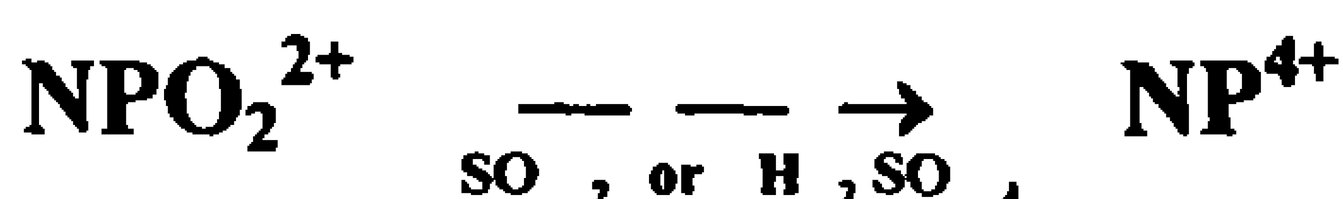


$$AmO_2^{2+} \xrightarrow[\text{or } I^-]{SO_4} Am^{3+}$$

وتحضر مركبات حالة التأكسد +4 بطرق مختلفة ومن أمثلتها :



$$U^{3+} + O_2 \longrightarrow U^{4+}$$



$$NPO_2^{2+} \xrightarrow[SO_2 \text{ or } H_2SO_4]{} NP^{4+}$$

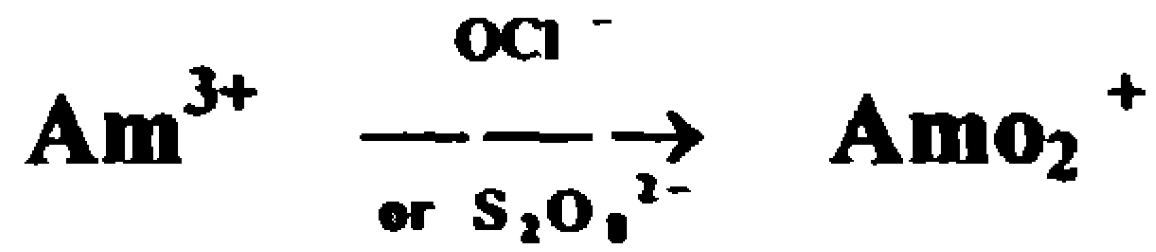
وتحضر مركبات حالة التأكسد +5 كما يأتي :



$$NP^{4+} + HNO_3 \longrightarrow NPO_2^{+}$$



$$PuO_2^{2+} + NH_2OH \longrightarrow PuO_2^{+}$$

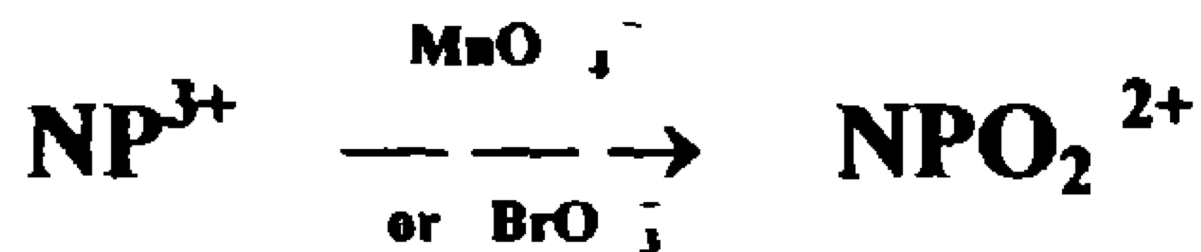


$$Am^{3+} \xrightarrow[\text{or } S_2O_8^{2-}]{OCl^-} Amo_2^{+}$$

أما مركبات حالة التأكسد +6 فتحضر عموماً بإحدي طرق الأكسدة :



$$U^{4+} + HNO_3 \longrightarrow Uo_2^{2+}$$



$$NP^{3+} \xrightarrow[\text{or } BrO_3^-]{MnO_4^-} NPO_2^{2+}$$

تعاني بعض هذه الايونات تجزؤاً لا نسبياً في المحيط الحامضي ومن أمثلته :



$$UO_2^{+} \longrightarrow U^{4+} + UO_2^{2+}$$



$$Pu^{4+} \longrightarrow Pu^{3+} + PuO_2^{2+}$$

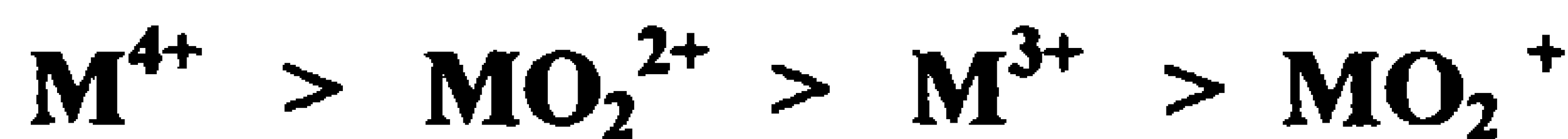


$$PuO_2^{+} \longrightarrow Pu^{4+} + PuO_2^{2+}$$



$$AmO_2^{+} \longrightarrow Am^{3+} + AmO_2^{2+}$$

فهي ليست عكسية وتحصل بصورة بطيئة ،وربما يرجع ذلــك الـــي كسر وتكوين روابط فلز – أوكسجين يتناقص ميل هـــذه العناصـــر لتكــوين المركبات المعقدة وفقاً للتسلسل



$$M^{4+} > MO_2^{2+} > M^{3+} > MO_2^{+}$$

اما هذا الميل مع الليجاندات المختلفة فيقع حسب التسلسل الاتي



$$F^- > NO_3^- > CI^-$$



$$CO_3^{2-} > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-}$$

كما أن اغلب هاليدات هذه العناصر تكون مركبات جزيئية باتحادها مع هاليدات العناصر القلوية .فالثوريوم علي سبيل المثال يعطي مركبات :



M_3ThCl_7 , M_2THCl_6 , $MTHCl_5$

ويكون عدد من رباعي فلوريدات هذه العناصر بالاتحاد مع NH_4F عدد من المعقدات تبلغ نسب $NH_4F:MF_4$ فيها 1:3 , 1:1 , 7:6 , 2:1 , 4:1 ولا تتوفر أدلة تركيبية عن المعقدات التي تكونها هذه العناصر ،غير ان المركب $UCl_3.PCl_5$ الذي يحضر من تفاعل UO_3 مع PCl_5 يتأين في مذيب POCl الي ايوني UCl_6^- , PCl_4^+

وتكون هذه العناصر بعض المعقدات الكليتية مع أستيل أسيتون مثل $Th\ (acac)_4$ ،ومع EDTA مثل [Th(EDTA)] .

" الأسئلـــــة "

1- احسب العزوم المغناطيسية لايونات M^{3+} علي أســاس صــيغة البــرم فقط التي تسهم بها الكترونات 4F .قارن النتائج التي تحصل عليها مــع تلك الواردة في الجدول 12-3 .

2- حــين يحصــل ازدواج L-S بغيــاب إخمــاد المــدار ،يعبــر عــن العزم المغناطيسي الفعال بدلالة J،L،S حسب المعادلات الــواردة فــي هذا الباب .عوض قيم J،L،S المناسبة لحســاب العــزوم المغناطيســية لايونات M^{3+} .

3- ارسم علاقة أنصاف أقطار الذرات والايونــات لكــل مــن اللانثانــات والاكتينات .

ولماذا تتناقص أنصاف الأقطار علي طول السلسلة ؟

4- لماذا يختلف ايونا Ce^{3+} و Yb^{3+} في قيمة J رغم احتواء كل منهما علي الكترون منفرد واحد ؟

5- لماذا يعد ايون Ce^{4+} أسهل تكوناً من ايونات Pr^{4+} ؟

6- لماذا يعد ايون Eu^{2+} و Yb^{2+} من اضعف العوامل المختزلة في سلســلة اللانثانات ؟

7- لماذا يعد المركب $EuCl_2$ من اكثر الهاليدات المماثلة في سلسلة اللانثانات استقراراً نحو التجزؤ اللانسبي ؟

8- لماذا تتصف اللانثانات بحالة التأكسد +3 بميل معتدل لتكوين المركبات المعقدة ؟

9- تحضر ثنائي هاليدات Eu^{2+} في المحلول المائي بـأختزال امـلاح Eu^{3+} بواسطة ملغم الزنك.لكن هاليدات Sm^{2+} و Yb^{2+} لا يمكن تحضـيرها في المحلول المائي وضح ذلك .

10- لماذا يعتمد جهد اختزال Ce^{4+} الي Ce^{3+} علي طبيعة المحلول الحامضي الذي يوجد فيه.فهو اعلي ما يمكن في محلول $HClO_4$ وأقل ما يمكن في محلول HCl وله قيمة وسطي في محلول HNO_3 ؟

11- يعد المركب $Na_3\,Cef_7$ عديم اللون وادياً مغناطيسي علل ذلك :

12- ما هـو عـدد المواقـع التـي تشـغلها EDTA فـي كـرة تناسـق المعقد $[Ce(EDTA)]^-$ ؟

13- لديك المخطط الاتي لحالات تأكسد Am

$$Am \xrightarrow{?} Am^{3+} \xrightarrow{-2-44} Am^{4+} \xrightarrow{1.04} AmO_2^{+} \xrightarrow{-1.60} AmO_2^{2+}$$

احسب جهد تأكسد الخطوة الأولي $Am \rightarrow Am^{3+}$.

14- العزوم المغناطيسية المقيسة تجريبياً لعناصر الاكتانات تقل عن العزوم المغناطيسية المحسوبة .علل ذلك .

15- يعد نظام مليء مدارات 5f اقـل انتظامـاً ممـا عليـه فـي ملـيء مدارات 4f علل ذلك .

16- الاكتانات بصورة عامة أكثر ميلاً لتكوين المعقـدات مـن اللانثانـات علل ذلك .

الباب الثالث

طرق عامة لتحضير مركبات العناصر الانتقاليـة البسيطـة

الباب الثالث

طرق عامة لتحضير مركبات العناصر الانتقالية البسيطة

مقدمة :-

يحتل موضوع تحضير مركبات العناصر الإنتقالية البسيطة جزءاً مهماً دائماً في الكيمياء سواء أكان ضمن الإنتاج الصناعي أو تحضير مركبات جديدة بمقياس البحث . وأحياناً، يعد تحضير مركب جديد دعماً كبيراً على تقدمنا وفهمنا في الكيمياء كما كان الحال بالنسبة إلى الفيروسين $Fe(\pi\text{-}(C_2H_5)_2$ وكذلك رباعي فلوريد الزينون .

وهنا سنتناول تحضير مركبات العناصر الإنتقالية البسيطة . وسنوضح الطرق العامة بحيث لا تحتاج إلى إعادة التفاصيل في تحضير المركبات البسيطة عند دراسة كيمياء كل عنصر . وبالاستعانة بالمعلومات العامة للتحضير سيتمكن القارئ من وضع خطة لتحضير عدد كبير من مركبات العناصر الانتقالية البسيطة دون اللجوء إلى معلومات تفصيلية خاصة بكل عنصر .

وجود واستخلاص العناصر الانتقالية :

(أ) وجود العناصر في القشرة الأرضية :

يمكننا أن نبين الوفرة التقريبية لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى في القشرة الأرضية موضح في الجدول التالي إضافة إلى عناصر أخرى لغرض

المقارنة . ومن هذا الجدول يمكن التوقع بأن الحديد والتيتانيوم هما أكثر العناصر الإنتقالية وفرة . وأن جميع عناصر السلسلة الإنتقالية الأخرى هي أكثر وفرة من بعض العناصر الشائعة مثل الخارصين وبما أن الأوكسجين هو أكثر العناصر جميعها من حيث وفرته وهو من العناصر الكهروسالبية .

وفرة عناصر السلسلة الإنتقالية الأولى في القشرة الإرضية

الوفرة	العنصر	الوفرة	العنصر
0.1	Cl	46	O
0.04	Cr	28	Si
0.03	C	8.1	Al
0.02	V	5.1	Fe
0.008	Ni	3.6	Ca
0.007	Cu	2.9	Na
0.002	Co	2.6	K
0.001	Pd	2.1	Mg
0.0005	Sc	0.6	Ti
0.0001	Zn	0.1	Mn

لذا فمن البديهي أن توجد العناصر بحالة أكاسيد وعلى الأغلب بأتحادها مع السليكا . وأما السيلكون فيعد ثاني عنصر من حيث وفرته وبعض الخامات النموذجية مع تراكيبها التقريبية مسجلة في الجدول التالي :

بعض الخامات الشائعة للعناصر الإنتقالية

العنصر	الخام	التركيب
Sc	thortveitite	$ScSi_2O_7$
Ti	ilmenite	$FeTiO_3$
	rulite	TiO_2
V	patronite	$V_2 S_5 .n S$
	vanadinite	$3Pb_3(VO_4)_2 .PbCl_2$
Cr	chromite	$FeCr_2O_4$
Mn	pyrolusite	MnO_2
	rhodocrosite	$MnCO_3$
Fe	haematite	$Fe_2 O_3$
	magnetite	$Fe_3 O_4$
	siderite	$FeCO_3$
	pyrites	FeS_2
Co	smaltite	$CoAs_2$
	cobaltite	$CoAsS$
Ni	pentlandite	$(Ni,Fe)_9 S_9$
	garnierite	$(Ni,Mg)_9 Si_4 O_{10}(OH)_8$
Cu	chalcocite	Cu_2S
	chalcopyrite	$CuFeS_2$

كما أن استخلاص الفلز من خامه يعتمد أولاً على تركيزه في الخام . وتستخدم عمليات متنوعة لفصل الخام من صخور مختلفة غير مرغوبة . وتشمل طريقة الفصل بتأثر الجاذبية وطريقة الطفو

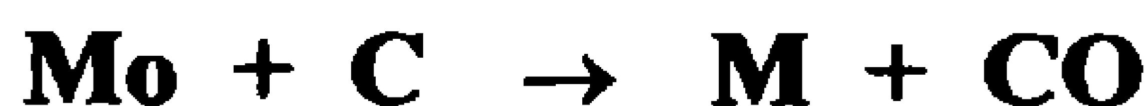
كمـــا تشـــمل أيضـــاً (gravity separation and flotation method) عمليات التصـــفية المائيـــة (leaching processes) (hydrometallurgy) وهي عملية استخلاص الفلزات من الخامات بإذابتها في المحاليل .

وسوف لا نوضح هذا هنا بل سنقتصر على استخلاص الفلزات مـــن خاماتها النقية . وبصورة عامة يجب اختزال الخام إلى الفلز . واختيار العامل المختزل يتحكم به العوامل الأقتصادية والكيميائية ويعتمد هذا على نقاوة الفلز المطلوب وكيفية استخدامه :

ومن أكثر الطرق أهمية تلك التي تشمل أختزال الأكاسيد مع الكربون والهيدروجين والالمنيـــوم وأختـــزال الكلوريـــدات مـــع الفلـــزات الفعالـــة وعملية التحلل الكهربائي للأملاح في حالة منصهر أو في محلـــول مـــائي . وسنتناول ذلك فيما يلي .

(ب) الاستخلاص من الأكاسيد بالطرق الحرارية :

أن طريقة أختزال أوكسيد فلزي مع الكربون هى في الغالب الطريقة الأنسب لتحضير الفلز من الناحية الأقتصادية . ولأن التفاعل العام هو :



$$Mo + C \rightarrow M + CO$$

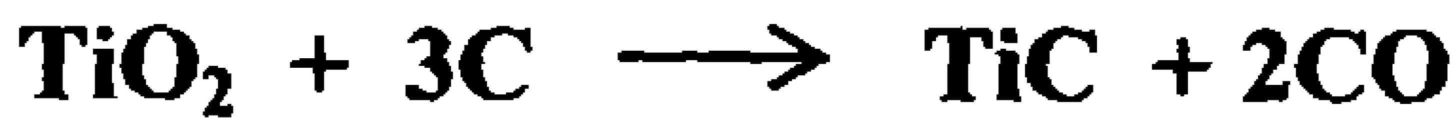
ويسري من اليسار إلى اليمين مع نـــاتج نهـــائي هـــو أول أوكســـيد الكربون وهو غاز ذو أنتروبي عالية لهذا يصبح التفاعل سهلاً مـــن الناحيـــة الثرموداينمكية بالنسبة لجميع الفلزات عند درجة حرارية معينة . وهـــذا لأن في المعادلة التالية :

$$\Delta G^{o} = \Delta H^{o} - T\Delta S^{o}$$

نجد الاصطلاح $S\Delta$ موجب . علماً بأن T كبيرة لدرجـــة كافيـــة . ΔG^0 سالبة بحيث تكون مناسبة للتفاعل .

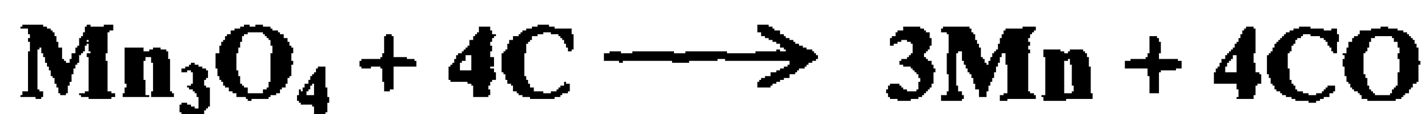
وتكون درجات الحرارة فوق $12000\ ^oC$ – عملياً – غير اقتصادية بينما تستخدم طرق أخرى لأستخلاص العناصر . تلك التي تكـــون أكاســـيد مستقرة جداً . وتشمل العناصر التي تســـتخلص عـــادة بـــأختزال الأكاســـيد بالكربون كل من الرصاص والزنك .

وفي حالة العناصر الإنتقالية توجد صـــعوبات مـــن حيـــث تكـــوين مركبات خلالية فإذا سخن أوكسيد التيتانيوم (IV) مثلاً بوفر من الكربـــون . فيستمر التفاعل :



$$TiO_2 + 3C \longrightarrow TiC + 2CO$$

ويكون الناتج كربيد التيتانيوم . ولا يمكن اســـتخدام هـــذه الطريقـــة بالنسبة إلى التيتانيوم والفناديوم والكروم . أما العناصر الإنتقاليـــة الأخيـــرة فيمكن الحصول عليها بشكل نقي بالطريقة التالية :



$$Mn_3O_4 + 4C \longrightarrow 3Mn + 4CO$$



$$Co_2O_3 + 3C \longrightarrow 2Co + 3CO$$

والحديد هو أهم مثال من الناحية الأقتصادية . فأختزال أوكسيد الحديد بفحم الكوك في فرن بلاست يعطي الحديد الثقيل الذي يحتوي علـــى حـــوالي 4.6 % كربون وهي حدود قابلية ذوبان الكربون في الحديد ، ويـــزال هـــذا الوفر من الكربون بعملية التأكسد باستخدام الهواء أو الأوكسجين مع منصهر الفلز .

ويمكن الحصول على الفولاذ بهذه الطريقة أيضاً، والحديد النقي ليس له أهمية صناعية وعلى الرغم من أننا نعد الكربون فـــي المعادلـــة عـــاملاً

مختزلاً ، لكن من المحتمل أن يكون العامل المختزل الفعال هو أول أوكسيد الكربون، ويعمل الكربون على أختزال ثاني أوكسيد الكربون إلى أول أوكسيد الكربون ثانية مثال ذلك :



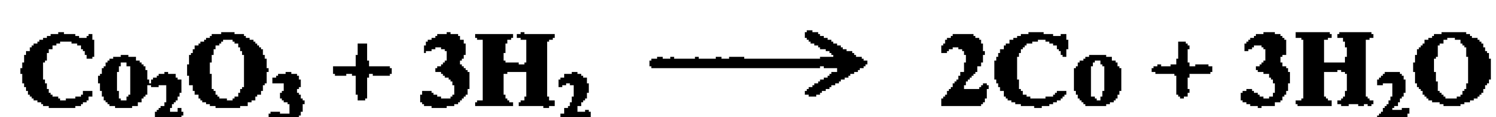
$$CO + FeO \longrightarrow Fe + CO_2$$



$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$

كما أن أختزال أكاسيد الفلز بالهيدروجين ليس فعالاً أو مكلفاً كما هو الحال بالنسبة للأختزال بالكربون، ولكن عندما يكون التلوث بالكربون غير محبذ تعد عملية مفيدة ، وهكذا يحصل على الحديد النقي من تسخين Fe_2O_3 العالي النقاوة في الهيدروجين .

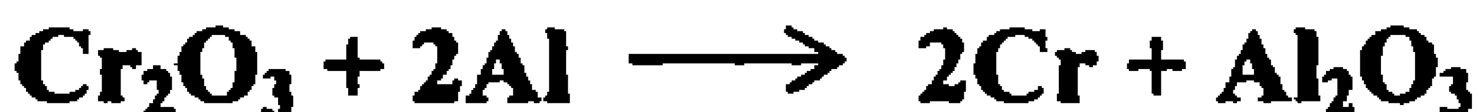
وكذلك يمكن الحصول على الكوبلت والموليبدينيوم والتنجستن بطريقة مشابهة خالية من الكربيدات من التفاعل التالي :



$$Co_2O_3 + 3H_2 \longrightarrow 2Co + 3H_2O$$

ومن جهة أخرى ، إذا كانت درجات حرارة الأختزال بالكربون عالية جداً أو كان التلوث بالكربون يشكل عائقاً، حينذاك يمكن أستخدام طريقة الأختزال بفلز فعال مثل الكالسيوم والمغنيسيوم أو الالمنيوم .

وتستخدم طريقة الثرميت في أستخلاص الكروم والفيروفناديوم الخالي من الكربون والفيروتيتانيوم كما يلي :



$$Cr_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2Cr + Al_2O_3$$

ويحصل على الفناديوم من الأوكسيد بالختزال مع السيلكون أو الكالسيوم كما يلي :



$$2V_2O_5 + 5\,Si \longrightarrow 4V + 5\,SiO_2$$

في عملية استخلاص النحاس من خامات الكبريتيد المسماة بعملية بايرو المعادن الحرارية، يستخدم الكبريت في الخام عاملاً مختزلاً بعد أن يتم تأكسد نصف النحاس أي أن :



$$2Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6Cu + SO_2$$

وهناك طريقة خاصة تستخدم لتكرير النيكل، تعرف بعملية موند أو عملية كربونيل وتتلخص العملية بأن يعامل النيكل غير النقي الذي يتم الحصول عليه من أختزال **NiO** مع أحادي أوكسيد الكربون عند **50^{o}**، والكربونيل الطيار الناتج يتفكك إلى عنصر نقي عند **180^{o}** .



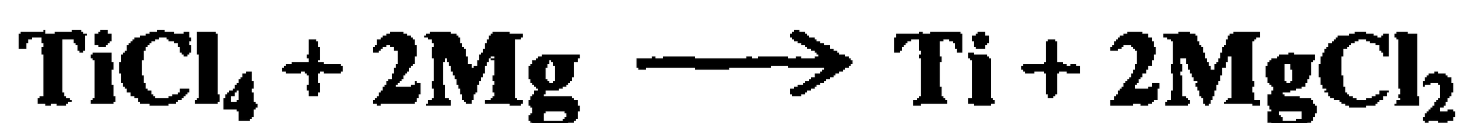
$$Ni + 4CO \underset{180^{\circ}}{\overset{50^{\circ}}{\rightleftharpoons}} Ni(CO)_4$$

ويمكن الحصول على الحديد النقي بطريقة مشابهة وذلك بالتفكك الحراري لـ **$Fe(CO)_5$** .

<u>(ج) الأستخلاص من الهاليدات :</u>

يتم أختزال هاليدات الفلز الإنتقالي بالفلزات القلوية والفلزات الترابية القلوية بالهيدروجين وبالتفكك الحراري . ومن أكثر النواتج أهمية تلك التي يحصل عليها من عملية كرول التي تستخدم في جميع التيتانيوم المصنع تجارياً .

ونجد في هذه العملية أن كلوريد التيتانيوم **(IV)** يختزل بالمغنيسيوم أو الصوديوم عند **800^{o}** تقريباً في جو من الارجون كما يلي :

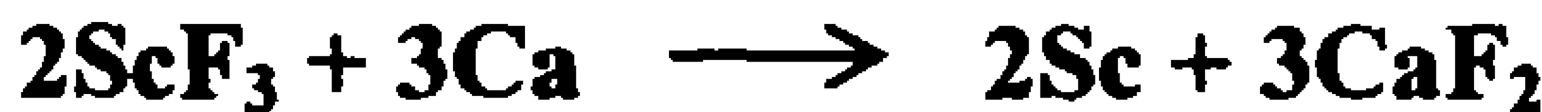


$$TiCl_4 + 2Mg \longrightarrow Ti + 2MgCl_2$$

وعلى الرغم من أن هذه العملية باهظة التكاليف إلا أنهــا تســتخدم حيث يحضر $TiCl_4$ صناعياً من $TiO_2 + C + Cl_2$ لعدة أسباب أولاً . يطلب التيتانيوم (خلافاً للحديد) بشكل نقي لغرض استخدامه فلزاً لأغراض هندسية لأن الشوائب تعمل على انخفاض تلدن الفلز .

وثانياً فإنه من الثابت للتيتانيوم ألفة عالية نحو الأوكسجين والكربون لذلك لا يمكن استعماله من عملية أختزال أوكسيده بالكربون، والسبب الثالــث يكون التيتانيوم مركبات خلالية مع النتروجين والهيدروجين ولهــذا يســتخدم الارجون النقي الغالي الثمن جواً واقياً . يزال كلوريد المغنيسيوم من التيتانيوم بطريقة التسامي تحت الضغط المخلخل أو بعملية الترشيح .

وبطريقة مشابهة يحصل أيضاً علــى الســكانديوم وذلــك بــأختزال الفلوريد بالكالسيوم تحت جو خامل ودرجة حرارة تزيد على 1000^{o}كما يلي:



$$2ScF_3 + 3Ca \longrightarrow 2Sc + 3CaF_2$$

أما الطريقــة المختبريــة لتحضــير التيتــانيوم فتــتخلص بــإمرار الكلوريد $TiCl_4$ في الهيدروجين خلال أنبوب مسخن إلى درجــة الأحمــرار أو فوق حاجز مسخن كما يلي :



$$TiCl_4 + 2H_2 \longrightarrow Ti + 4HCl$$

كما أن عملية التنقية المستخدمة في تكرير بعض الفلزات الإنتقاليــة وخاصة Ti , Zi بمقاييس مختبرية . وبهذه الطريقة يسمح للفلز غير النقــي أن يتفاعل مع اليود عند درجة حراريــة مناســبة حــوالي 200^{o} ، بعــدها يتفكك اليود المتحرر الناتج على حاجز ساخن حوالي 1300^{o} . مثال ذلك :



$$Ti(\text{خام}) + 2I_2 \xrightarrow{200^{\circ}} TiI_4 \xrightarrow{1300^{\circ}} Ti(\text{نقي}) + 2I_2$$

(د) الطرق الكهربائية :

أن عملية تحلل مصهور الأملاح كهربائياً لا تستخدم بشكل واسع لتحضير عناصر السلسلة الإنتقالية الأولى وذلك بسبب تفكك هذه العناصر كهربائياً في المحاليل المائية . وثمة طرق مشابهة لتلك التي تستخدم تجارياً للألمنيوم تم تحويرها بالنسبة للتيتانيوم .

يتحلل الأوكسيد كهربائياً في حمام من مصهوز الكالسيوم والمغنيسيوم أو فلوريدات الفلز الإنتقالي ومن جهة اخرى تتحلل الكلوريدات المنخفضة كهربائياً في حمام مصهور كلوريد الفلز القلوي . ويتولد السكانديوم أولياً بالتحلل الكهربائي لكلوريده في مصهور الملح .

وتستخدم طريقة التحلل الكهربائي للمحاليل المائية بكثرة بوصفها طريقة لتكرير نماذج غير نقية من الفلزات مثل الكروم والنيكل والنحاس . فالفلز الخام يُرمي في الانودات ويستعمل في الخلايا الكهربائية التي تحتوي على محلول من كبريتات أو كلوريد الفلز . وبالتحلل الكهربائي يذوب من الانود ويترسب على كاثود الفلز النقي، وتتبقى الشوائب راسباً طينياً أنودياً .

تحضير مركبات العنصر الإنتقالي :

ويمكننا القول بأن التمييز بين المركبات البسيطة والمعقدة مسألة عشوائية تماماً . وسنتحدث هنا عن المركبات المتكونة بين الفلزات والأيونات السالبة البسيطة وذلك عندما لا توجد ليجاندات غير الأيونات السالبة .

وسبق وشرحنا ايون سداسي المائيات، وعند هذه النقطة يجب علينا أن نتذكر بأن التفاعلات في المحلول المائي لا تؤدي إلى

أملاح بسيطة . فنواتج ذوبان أوكسيد الفلز الإنتقالي في الحامض مثلاً هى أملاح غير بسيطة .

ولكنها تحتوي على أيونات معقدة مع الماء أو مع أيونات سالبة من الحامض في كرة التناسق للفلز، ونتيجة لهذا في كيمياء الفلز الإنتقالي يجب أن تُجري تحضيرات المركبات البسيطة بمعزل عن الماء .

وهكذا فالتفاعلات في الغالب تحتاج أنظمة مثل أجهزة خط التفريغ أو أجواء خاملة، أو مذيباً لا مائياً، وبسبب التغير في حالات التأكسد التي تظهرها هذه العناصر فأن غياب الأوكسجين أثناء التحضيرات غالباً ما يكون مفضلاً .

أولاً : تحضير مركبات العنصر الإنتقالي :

(أ) التفاعل المباشر مع الهالوجينات :

نجد أن التفاعل بين العناصر والهالوجينات هو الأكثر وضوحاً في تحضير هاليدات الفلز الأكثر تساهمي، فإذا وجد عنصر نقي مع هالوجين وأمكن فصل الناتج بسهولة من الهالوجين الفائض أمكن بسهولة الحصول على ناتج خال من الشوائب .

ويكون التفاعل طارداً للحرارة لذلك يمكن الاستغناء عن المزيد من التسخين حال ابتداء التفاعل، ولكن بضع مئات من الدرجات الحرارية ضرورية في الغالب لابتداء التفاعل، وعندما يكون الهاليد غير طيار، فأن عملية التسخين المستمر في منطقة التفاعل قد تكون ضرورية لكي تؤثر في تسامي الهاليد تاركاً الفلز .

وفي حالة الفلوريدات والكلوريدات يمرر الهالوجين غير المخفف فوق عنصر مسخن في أنبوب أحتراق، وأما النواتج فتجمع في وعاء مبرد حال خروجها من الأنبوب، وهكذا فعملية التجزئة البسيطة أو التخلخل ضرورية لفصل الهاليد من الهالوجين الممدص أو المذيب، وبعض الهاليدات المحضرة بصورة نموذجية بهذه الطريقة مبينة في التفاعلات التالية :



$$V + 2HCl \xrightarrow{950^\circ} VCl_2 + H_2$$



$$Cr + 2HBr \xrightarrow{750^\circ} CrBr_2 + H_2$$



$$Cu + HCl \xrightarrow{900^\circ} CuCl + \tfrac{1}{2}H_2$$

وعند التفاعل مع البروم واليود يجب استخدام حامل من غاز كالنتروجين إذا أريد دفع بخار فوق عنصر ساخن، والطريقة الأخرى هي إجراء التفاعل باستعمال مذيب أو اعتبار الهالوجين ذاته مذيباً، وبروميد التيتانيوم (IV) أكثرهم سهولة في التحضير .

ومثال ذلك عند إضافة حبيبات من التيتانيوم وبكميات صغيرة إلى وفرة من البروم السائل، ويحترق الفلز بتوهج حراري، ويغلي البروم ويرجع البخار إلى وعاء التفاعل بوساطة مكثف مرجع .

والزيادة من البروم يمكن التخلص منها بالتقطير . وأما البروميد المتبقي فيقطر تحت ضغط مخلخل . كما أن أيوديد التيتانيوم (IV) يحضر بسهولة من تسخين التيتانيوم مع اليود تحت مرجع في مذيب من البنزين .

<u>(ب) التفاعل المباشر مع هاليدات الهيدروجين :</u>

تتفاعل العناصر الانتقالية مع هاليدات الهيدروجين عند درجات حرارية عالية للحصول على هاليد في حالة تأكسد منخفضة في المعادلات التالية مع ظروف تفاعلها :



$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \xrightarrow{500^\circ} TiCl_4 + 2CO$$



$$Cr_2O_3 + 3C + 2Cl_2 \xrightarrow{800^\circ} 2CrCl_3 + 3CO$$

(ج) من أكاسيد الفلز :

عندما لا يتوفر العنصر جاهزاً او قد يكون غـــالي الـــثمن مقارنـــة بأوكسيده، عند ذلك يسمح للهالوجين بالتفاعل مع مزيج من أوكســـيد الفلـــز والكربون، مثال ذلك :



$$Ti + 2F_2 \longrightarrow TiF_4$$



$$Ti + 2Cl_2 \longrightarrow VCl_4$$



$$Ti + 2F_2 \longrightarrow 2FeCl_3$$

والطريقة الأخرى هى أن يمرر ربـــاعي كلوريـــد الكربـــون فـــوق الأوكسيد الساخن حتى يتفكك CCl_4 إلى كربون وكلور فوق درجة 400^{O} .

ونجد أن بعض العناصر هاليدات تكون أوكسو وكذلك هاليدات ثنائية، ويحصل لهذه العناصر تلوثـــات وذلـــك إذا اســـتخدمت الأكاســـيد كمـــواد أولية . وعليه، فكلـــورة مـــزيج مـــن أوكســـيد الفنـــاديوم (V) والكربـــون تولد $VOCl_3$ و VCl_4 .



$$V_2O_5 + 5C + 4Cl_2 \xrightarrow{800^\circ} 2VCl_4 + 5CO$$



$$V_2O_5 + 3C + 3Cl_2 \xrightarrow{800^\circ} 2VOCl_3 + 3CO$$

وبمـــا أن كـــلا مـــن VCl_4 و $VOCl_3$ ســـائل احمـــر داكـــن مع درجـــات غليـــان متشـــابهة فمـــن الواضـــح حـــدوث تلـــوث كلوريـــد مـــع آخـــر . أمـــا مـــا يقابـــل هـــذا مـــن تفاعـــل البـــروم فالناتجـــان سيكونان VBr_3. $VOBr_3$.



$$V_2O_5 + 5C + 3Br_2 \longrightarrow 2VBr_3 + 5CO$$



$$V_2O_5 + 3C + 3Br_2 \longrightarrow 2VOBr_3 + 3CO$$

ولما كان كلا من $VOBr_3$ صلباً غير طيار وأسوداً نسبياً و VBr_3 سائلاً بنياً، لذا لا يحدث أي تلوث إذ يقطر $VOBr_3$ من المنطقة الساخنة ويتبقى VBr_3 ناتجاً مكثفاً على الأجزاء الباردة من أنبوب الأحتراق .

أختزال الهاليدات في حالة تأكسدها العالي :

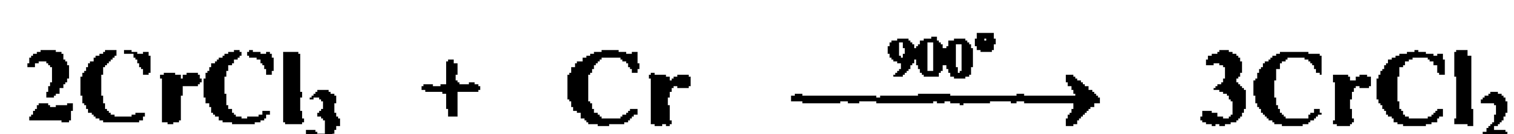
تحضر هاليدات التيتانيوم والفناديوم والكروم في حالة تأكسدها المنخفض من أختزال هاليداتها العالية التأكسد، وتستخدم عوامل مختزلة مثل الهيدروجين والالمنيوم وكذلك العنصر ذاته كما يلي :



$$2VBr_3 + H_2 \xrightarrow{450^\circ} 2VBr_2 + 2HBr$$



$$3TiBr_4 + Al \xrightarrow{200^\circ} 3TiBr_3 + AlBr_3$$



$$2CrCl_3 + Cr \xrightarrow{900^\circ} 3CrCl_2$$

وتجري هذه التفاعلات في أنابيب مغلقة أي جزءاً من عمليات الأختزال بالهيدروجين ، والأنابيب الزجاجية من نوع ملائمة لغرض إجراء تفاعلات ذات درجات حرارية منخفضة مثلاً في تحضير $TiBr_3$ بينما يستخدم وعاء الغازات المضغوطة للتفاعلات التي يولد هاليد الفلز فيها ضغطاً بخارياً عالياً .

وعند تسخين هاليد عنصر إنتقالي تحدث أحياناً عملية اللاتناسب . والطريقة المفضلة لتحضير VCl_3 مثلاً هى من تسخين VCl_4 تحت مرجع البخار أي درجة الغليان 150^{o} في جو خامل . ويتفكك السائل البني بلطف تاركاً ثلاثي الكلوريد البنفسجي اللون .



$$2VCl_4 \longrightarrow 2VCl_3 + Cl_2$$

وفي هذا التفاعل تأكسد أيون الكلوريد إلى الكلور وأختزل الفناديوم (IV) إلى الفناديوم (III)، وهناك العديد من التفاعلات شبيهة بهذا مع الهاليدات في حالة تأكسد عالية، وعملية التأكسد والأختزال هذه هى بالطبع السبب في عدم ثبات مركبات مثل VCl_5 و VBr_4 و $CrCl_6$ وفيما يلي بعض الأمثلة على التفكك الحراري وهى :



$$2VOBr_3 \xrightarrow{100^\circ} 2VOBr_2 + Br_2$$



$$2FeBr_3 \xrightarrow{120^\circ} 2FeBr_2 + Br_2$$



$$2CuBr_2 \xrightarrow{150^\circ} 2CuBr + Br_2$$

تفاعلات الأستبدال :

عند تفاعل الفلور مع العناصر الإنتقالية الأخيرة تتكون فلوريدات أيونية تغلف سطح العناصر وبدورها تمنع استمرار التفاعل، ولقد لوحظ بأن تفاعلات الأستبدال في الغالب هى الطريقة المفضلة لتحضير الفلوريدات .

حيث يتفاعل هاليد آخر مع الفلور أو فلوريد الهالوجين أو فلوريد الهيدروجين، فالمواد الأولية الأيونية نستعمل في نظام الجريان (flow) . والهاليدات الأكثر تساهمية والطيارة تعامل في المحلول، ومن الأمثلة التي توضح تحضير الفلوريدات هى :



$$2CoCl_2 + 3F_2 \xrightarrow{250^\circ} 2CoF_3 + 2Cl_2$$



$$FeCl_3 + ClF_3 \xrightarrow{500^\circ} FeF_3 + 2Cl_2$$



$$NiCl_2 + 2HF \xrightarrow{600^\circ} NiF_2 + 2HCl$$

وتوجد تفاعلات أستبدال مشابهة يمكن أستعمالها للهاليدات الأخرى، وأكثرها فائدة تلك التي يتم بوساطتها الحصول مباشرة على هاليد من أوكسيد

الفلز . والكواشف النموذجية التي تؤثر على هذا الأستبدال هـي كلوريـد الثايونيل وثلاثي بروميد البورون وأيوديد الألمنيوم مثال ذلك :



$$V_2O_3 + 3SOCl_2 \xrightarrow{200^\circ} 2VCl_3 + 3SO_2$$



$$Fe_2O_3 + 2BBr_3 \xrightarrow{100^\circ} 2FeBr_3 + B_2O_3$$



$$V_2O_3 + 2AH_3 \xrightarrow{330^\circ} 2VI_3 + Al_2O_3$$

من الهاليدات المشبعة :

إن أفضل طريقة لتحضير هاليدات هذه العناصر هى تحت ظـروف مائية، فليس من السهل سلب ماء التبلور لمائيات هاليـد M^{3+} , M^{2+} تحـت ظروف حرارية دون حدوث تميوه مثال ذلك :



$$VBr_3(H_2O)_6 \xrightarrow{200^\circ} VOBr + 2HBr + 5H_2O$$

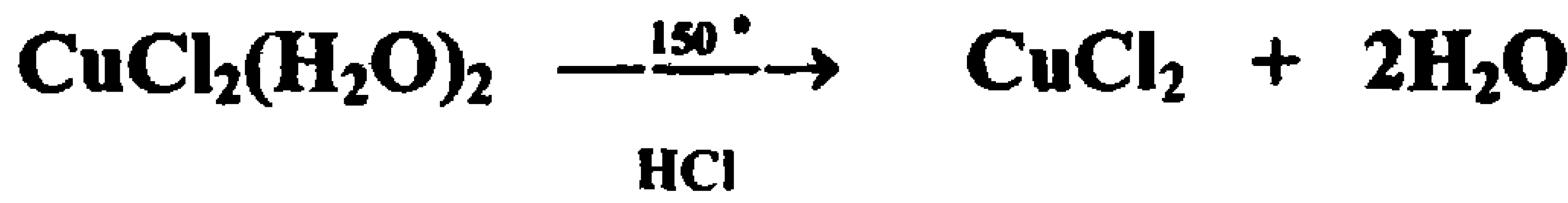
كما أن العناصر الواقعة في النهاية الأخرى من السلسـلة الإنتقاليـة الأولى وهى الحديد والكوبلت والنيكل والنحاس تكون هاليـدات مائيـة فـي المحلول المائي حيث يحصل منها على هاليدات لا مائية في أغلب الأحيـان وذلك بالتجفيف .

وبعض الأملاح المائية تحرر ماء التناسق عند تسخينها فـوق 100^{O} تحت ضغط مخلخل وبالإمكان سحب ماء هاليدات المنجنيـز (II) والحديـد (II) والكوبلت (II) والنيكل (II) بهذه الطريقة مثال ذلك :



$$MnCl_2(H_2O)_4 \xrightarrow{210^\circ} MnCl_2 + 4H_2O$$

وللتأكد من عدم حدوث تميوه، يفضل عادة سلب ماء الهاليدات فـي بخار من غاز هاليد الهيدروجين الجاف أو تسامي الهاليد اللامائي الخام فـي جو من هاليد الهيدروجين .



$$CuCl_2(H_2O)_2 \xrightarrow[HCl]{150^\circ} CuCl_2 + 2H_2O$$

أضافة إلى ذلك تستخدم طرق كيميائية أخرى لسلب الماء، فكلوريد الثايونيل أهمية مفيدة في ذلك، بتفاعله مع الماء يتولد نواتج طيارة فقط .



$$SOCl_2 + H_2O \longrightarrow SO_2 + 2HCl$$

أما الطريقة القياسية للكلوريدات فهي معاملة لكلوريد المتمية مع وفر من كلوريد الثايونيل وعند الضرورة يسخن تحت مرجع بخاري، ويلاحظ فوران كلما أستمر التفاعل مع الماء .

أن التحفظ من بخار الماء ليس ضرورياً أثناء عملية سلب الماء تحت الجو العتيادي لأن كلوريد الثايونيل يتفاعل مع الماء أسرع من تفاعله مع كلوريد الفلز اللامائي .

ولقد أستخدمت هذه الطريقة بنجاح لسلب ماء المركب $MCl.6H_2O(M=Cr,Fe)$ والمركب $(M = Mn, Fe, Co, Ni, cu)MCl_2 . \chi H_2O$. أما عيوب هذه الطريقة فتمكن في صعوبة إزالة الأثار النهائية من كلوريد الفلز حتى بالتفريغ المستمر بوساطة خط التفريغ المخلخل، وتشمل العوامل الكيميائية المجففة الأخرى هاليدات الأستيل و $2,2^{-}$ ثنائي ميثوكسي بروبان .

<u>ثانياً : تحضير النترات :</u>

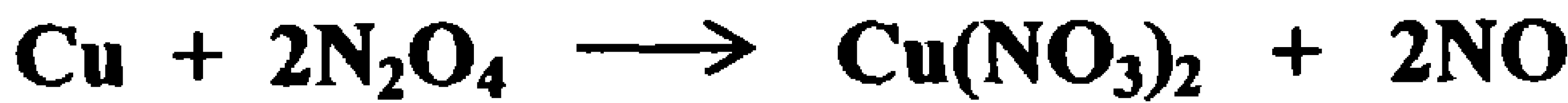
النترات اللامائية لعناصر الدورة الإنتقالية الأولى كانت غير معروفة قبل ما يقرب الخمسة عشر عاماً، وعملية التجفيف الحرارية للأملاح المائية لا يمكن أستعمالها لأن النترات تتجزأ قبيل عملية سلب الماء.

وكما يحدث في أملاح متعددة للعنصر الإنتقالي فلقد ثبت بأن عملية فصل النترات اللامائية شئ ممكن بأستعمال مذيبات لا مائية، ورباعي أوكسيد ثنائي نتروجين هو المذيب النموذجي لتحضير نترات الفلز الذي يعاني تأيناً ذاتياً كما يلي :



$$N_2O_4 \longrightarrow NO^+ + NO_3^-$$

يزداد هذا التأين بصورة بالغة إذا استخدم مذيب واهب مثل أسيتونتريل أو أسيتات الايثيل وفي مثل هذا المزيج المذيب يذوب فلز النحاس مع حدوث فوران كما يلي :

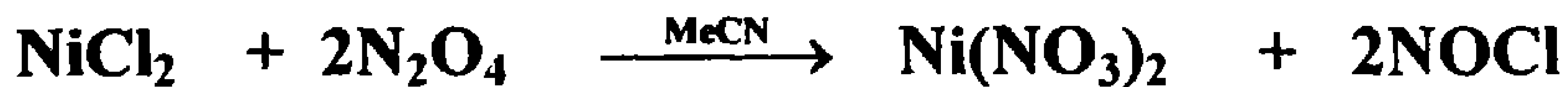


$$Cu + 2N_2O_4 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO$$

وتفصل النترات بوصفها مادة صلبة ذات لون ازرق – مخضر تركيبها $Cu(NO_3)_2.N_2O_4$ ؛ وعند تسخينها تحت ضغط مخلخل عند 120^o تتبقى نترات زرقاء اللون التي تختلف عن الملح المائي من حيث تساميها تحت ضغط مخلخل عند 1200^o .

وبالطريقة نفسها تحضر نترات المنجنيز (II) والكوبلت (II) بأستخدام هذين الفلزين مادة أولية، ويعطي الفناديوم المركب $VO_2(NO_3)$ بالمعاملة نفسها والعناصر الأخرى من الدورة الإنتقالية الأولى لا تذوب في N_2O_4 أو في مخاليطه مع مذيبات وَاهبة .

ولهذا تستخدم طرق أخرى لتحضير نتراتها، مثال ذلك عملية ذوبان هاليد العنصر أو كربونيله . حيث تحضر نترات النيكل (II) بأضافة أسيتونيتريل إلى معلق من كلوريد النيكل (II) في N_2O_4 .



$$NiCl_2 + 2N_2O_4 \xrightarrow{MeCN} Ni(NO_3)_2 + 2NOCl$$

ويتم فصل النترات الناتجة $3MeCN$, $Ni(NO_3)_2$ التي تذوب عند 170^{o} لتعطي الجير الأخضر $Ni(NO_3)_2$.

وتظهر العناصر الواقعة في مقدمة السلسلة الإنتقالية الأولى، في حالات تأكسدها العالي، ميلاً لتكوين نترات الأوكسيد في تفاعلات هاليداتها مع N_2O_4 ، ويكون كلوريد التيتانيوم (IV) المركب $TiO(NO_3)_2$ مثلاً .

والمركب ذا نترات أعلى يمكن الحصول عليه عادة بأستعمال خماسي أوكسيد ثنائي نتروجين بدلاً من N_2O_4 وهكذا فتفاعل أوكسيد الفناديوم (V) أو أوكسيد ثلاثي كلوريد مع N_2O_4، يولد أوكسيد ثلاثي النترات.



$$V_2O_5 + 3N_2O_5 \longrightarrow 2VO(NO_3)_3$$

وعندما يضاف كربونيل الكربوم إلى المركب N_2O_5 في محلول رباعي كلوريد الكربون يتكون راسب أخضر من النترات .



$$Cr(CO)_6 + 3N_2O_5 \rightarrow Cr(NO_3)_3 + 6CO + 3NO_2$$

وهذه النترات لا يمكن الحصول عليها بسهولة بأستعمال N_2O_5 لصعوبة إذابة $Cr(NO_3)_3.2N_2O_4$ دون تفكك $Cr(NO_3)_3$، خماسي أوكسيد ثنائي نتروجين هو المركب اللامائي لحامض النتريك ويستطيع إزالة الماء من نترات الفلز المائية .

وتتحول نترات التيتانيوم (IV) المائية إلى $Ti(NO_3)_4$ بتفاعلها مع N_2O_5 وبالتسامي عند 100^{o} تحت ضغط مخلخل تعطي النترات النقية .

ثالثاً : تحضير إملاح الأوكسو الأخرى :

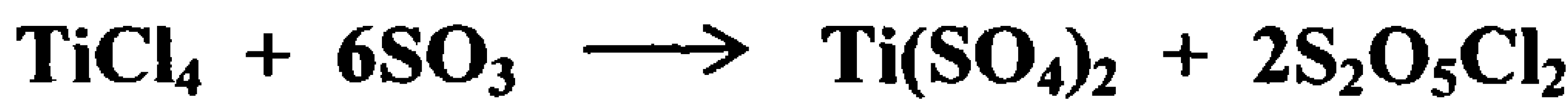
أن أملاحاً كالكبريتات والفوسفات والأسيتات وغيرها مستقرة حرارياً أكثر من النترات لهذا يمكن الحصول عليها في أغلب الأحيان بالتجفيف الحراري للأملاح المتبلورة من المحلول المائي، مثال ذلك :



$$CuSO_4.5H_2O \xrightarrow{200^\circ} CuSO_4 + 5H_2O$$

وتطبق هذه بصورة عامة، على أملاح العناصر الإنتقالية الأخيرة، أي من المنجنيز وإلى النحاس، والعناصر الإنتقالية الواقعة في المقدمة في حالات تأكسدها الأكثر تساهمياً تولد أملاحاً أكسو – أيونية سالبة مثال ذلك، ينتج $TiOSO_4$ و $VO(OCOCH_3)_2$.

وإذا أستخدمت المحاليل المائية في التحضير وذلك للحامضية العالية في أيونات $[M(H_2O)_6]^{4+}$. وهكذا يجب اذن استعمال مذيبات أو تفاعلات لا مائية، فمثلاً بالنسبة للكبريتات يستخدم حامض الكبريتيك أو ثلاثي أوكسيد الكبريت .



$$TiCl_4 + 6SO_3 \longrightarrow Ti(SO_4)_2 + 2S_2O_5Cl_2$$

ومن الأفضل تحضير الخلات في حامض الخليك، حيث إضافة كمية قليلة من الخلات اللامائية لإزالة أية كمية من الماء في النظام، وعليه يحضر خلات الفناديوم (III) من إذابة ثنائي بوريد الفناديوم (لا يتفاعل الفناديوم) في حامض الخليك .



$$2VB_2 + 6CH_3COOH \longrightarrow V_2(O_2CCH_3)_6 + 3H_2 + 4B$$

رابعاً : تحضير الأميدات والأيميدات والنتريدات :

كما أن المذيب المستعمل لتحضير الهيدروكسيدات هو الماء كذلك المذيب المستعمل للاميدات هو سائل الامونيا (تتميه أميدات الفلز الإنتقالي في الماء)، وتتضمن الطريقة العامة لأميدات الفلز الإنتقالي إضافة كمية نسبية من أميد البوتاسيوم إلى ملح أمونيا الفلز الذائب، وبهذا تترسب الأميدات لكونها بوليمرية كالهيدروكسيدات مثال ذلك :



$$[Mn(NH_3)_6](SCN)_2 + 2KNH_2 \xrightarrow{liq.NH_3} Mn(NH_2)_2 + 2KSCN + 6NH_3$$



$$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3 + 3KNH_2 \xrightarrow{liq.NH_3} Co(NH_2)_3 + 3KNO_3 + 6NH_3$$

وتتولد الأميدات أحياناً من عملية التفاعل مع الأمونيا للمركبات التساهمية بالنسبة للعناصر الأولى من السلسلة الإنتقالية، وفي الغالب تحدث عملية التفاعل مع الأمونيا بصورة جزئية .



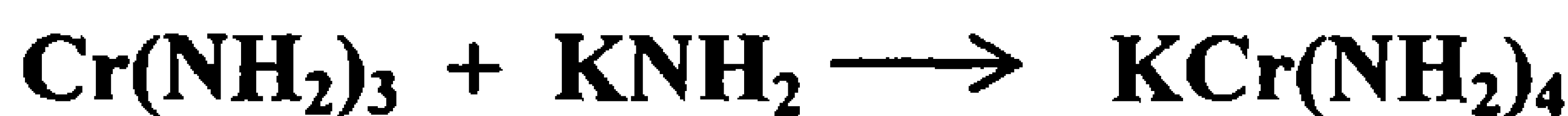
$$VCl_4 + 6NH_3 \longrightarrow VCl(NH_2)_3 + 3NH_4Cl$$

وأما الأيميدات والنتريدات فتتولد عن التفكك الحراري للأميدات، مثال ذلك :



$$Co(NH_2)_3 \longrightarrow CoN + 2NH_3$$

وتتولد النتريدات كذلك وبصورة مباشرة من إمزار مزيج من الأمونيا وهاليد فلز متطاير (مثل $TiCl_4$) فوق سلك دقيق متوهج . تسلك أميدات الفلز الإنتقالي سلوكاً أمفوتيرياً، عادة، في سائل الأمونيا وتذوب في وفر من قاعدة تكون إضافتها معقدات إميدو (amido-) أو إيميدو imido كما يلي :



$$Cr(NH_2)_3 + KNH_2 \longrightarrow KCr(NH_2)_4$$



$$Ti(NH_2)_3 + KNH_2 \longrightarrow KTi(NH)_2 + 2NH_3$$

" الأسئلـــــة "

1- تكلم عن وجود واستخلاص العناصر الانتقالية .

2- وضح كيف يمكن استخلاص العناصر الانتقالية من الأكاسيد بالطرق الحرارية ؟

3- بين طريقة الاستخلاص من الهاليدات .

4- اذكر الطرق الكهربائية المستخدمة في استخلاص العناصر الانتقالية .

5- بين كيف يمكن تحضير مركبات العنصر الانتقالي ؟

6- اشرح طريقة التفاعل المباشر مع الهالوجينات لتحضير العنصر الانتقالي.

7- وضح التفاعل المباشر مع هاليدات الهيدروجين لتحضي العنصر الانتقالي.

8- اذكر مع الشرح بالمعادلات طريقة تحضير العنصر الانتقالي من أكاسيد الفلز .

9- اشرح كيفية اختزال الهاليدات في حالة تأكسدها العالي .

10- بين بالمعادلات والشرح تفاعلات الاستبدال في تحضير العنصر الانتقالي.

11- تكلم ن تحضير النترات اللامائية لعناصر الدورة الانتقالية الأولي ؟

الباب الرابع
كيمياء العناصر الانتقالية

الباب الرابع

كيمياء العناصر الانتقالية

مقدمة :-

تقع عناصر السلاسل الانتقالية القصيرة في دورات يبقى عدد الالكترونات الغلاف الخارجي فيها لأغلب العناصر عند ns^2، بينما يستمر بناء الغلاف قبل الأخير **(n-1)d** من ثمانية الكترونات إلى ثمانية عشر ألكتروناً والعناصر التي تشكل هذه السلاسل جنباً إلى جنب مع أعدادها الذرية كما بالجدول التالي :

3d:	**Sc** 21	**Ti** 22	**V** 23	**Cr** 24	**Mn** 25	**Fe** 26	**Co** 27	**Ni** 28	**Cu** 29	**Zn** 30
4d:	**Y** 39	**Zr** 40	**Nb** 41	**Mo** 42	**Tc** 43	**Ru** 44	**Rh** 45	**Pd** 46	**Ag** 47	**Cd** 48
5d:	**La** 57	**Hf** 72	**Ta** 73	**W** 74	**Re** 75	**Os** 76	**Ir** 77	**Pt** 78	**Au** 79	**Hg** 80

إن أغلفة **d** في عناصر **Au, Pd, Cu** مكتملة على حساب الكترونات **ns** . والكترونات **d** في هذه العناصر الثلاثة يمكن أن تشترك في التفاعلات الكيميائية . وفي عناصر **Hg, Cd, Zn** لا تشترك الكترونات **d** في تفاعلات كيميائية مميزة للعناصر الانتقالية ويمكن اعتبارها من هذه الناحية من العناصر الممثلة .

وجميع عناصر السلاسل الثلاث من الفلزات نجد هناك اتجاه عام في نقصان الصفة الكهروموجبية عبر كل سلسلة من العناصر ابتداءاً من العنصر

الأول في كل سلسلة ونجد هنا عناصر هذه السلاسل حسب المجاميع والشرح القادم لكيمياء مجموعات العناصر الانتقالية لا يتطرق إلى مجموعة السكانديوم ، لأن عنصرين من عناصر هذه المجموعة هما La , Y يعزيان عن قرب إلى عناصر اللانثانات من حيث الوجود ومن حيث الخصائص الكيميائية .

ولهذا السبب سندرس عناصر هذه المجموعات مع اللانثانات . إن عناصر مجموعة السكانديوم بتركيبها الالكتروني $(n-1)d^1ns^2$ تعطي كيمياء بسيطة بخلاف سلوك أغلب عناصر المجموعات الأخرى .

وعناصر مجموعة السكانديوم فلزات عالية الفعالية ومستعدة لفقدان جميع الكترونات التكافؤ الثلاثة لتعطي أيونات بحالة التأكسد +3 التي تعد هي حالة التأكسد الوحيدة لهذه العناصر . ومركباتها البسيطة أيونية في طبيعتها وهكذا فأن أوكسيداتها والتي تعد جميعها غير قابلة للذوبان تكون قاعدية تماماً .

وتزداد الصفة القاعدية فيها بأزدياد حجم الأيون الموجب ابتداءً من Sc إلى La . وعلى الرغم من أن القليل معروف عن معقداتها، فهي في هذا المجال أضعف ميلاً لتكوين المعقدات من العناصر الانتقالية الأخرى .

ويبدو أنها غير قادرة على أستغلال مدارات d الداخلية لغرض تكوين المعقدات . وتنخفض قابلية تكوين المعقدات بأزدياد حجم الأيون الموجب . وفيما يلي نلقي الضوء أولاً على ثبات حالات التأكسد المختلفة وشرح العلاقات المتبادلة بينهما وكيفية تقرير هذه العلاقات .

ثبات حـــالات التأكســـد :-

توجد العناصر الانتقالية بحالات تأكسد متعددة تختلف بعضـــها عـــن بعض بدرجات الثبات الثرموداينميكية . نعلم من القانون الثـــاني للـــديناميكا الحرارية أن التفاعلات التي تؤدي إلى نقصان في الطاقة الحرة $(\Delta G > O)$ يتم حصولها بصورة تلقائية .

ومن العلاقـــة $\Delta G = -nEF$ نســـتدل علـــى حصـــول تفـــاعلات أكسدة – اختزال بصورة تلقائية عندما تكون $E>O$. وتتصف حالة تأكســـد معينة بعدم الاستقرار الديناميكي الحراري في احدى الحالات الآتية :

أولاً : ميل العنصر لاختزال الهيدروجين من الماء .

ثانياً : ميل العنصر لأكسدة الماء (أكسدة الأكسجين من الماء) .

ثالثاً : ميل العنصر لمعاناة تجزؤ لانســـبي **disproportionation** يختـــزل الهيدروجين من الماء أو أيون الهيدرونيوم عند الظروف الآتية :

<u>(أ) في محلول حامضي (IM)</u>


$$H_3O^+ + e \longrightarrow H_2O + 1/2H_2 \qquad E^\circ = 0.00\ V$$


$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \qquad E^\circ = 0.00\ V$$

<u>(ب) في محلول متعادل</u>


$$H_2O + e \longrightarrow OH^- + 1/2H_2 \qquad E^\circ = -0.414\ V$$

<u>(ج) في محلول قاعدي</u>


$$H_2O + e \longrightarrow OH^- + 1/2H_2 \qquad E^\circ = -0.828\ V$$

يتأكسد الماء (يتأكسد الأكسجين) في الماء أو أيون الهيدروكسـيد عند الظروف الآتية :

<u>(أ) في محلول حامضي (IM)</u>



$$H_2O + 1/2O_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e \qquad E^\circ = -1.229\ V$$

<u>(ب) في محلول متعادل</u>



$$H_2O + 1/2O_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e \qquad E^- = 0.185\ V$$

<u>(ج) في محلول قاعدي</u>



$$2OH^- + 1/2O_2 \longrightarrow H_2O + 2e \qquad E^\circ = -0.401\ V$$

ونستخلص من هذه البيانات المعلومات الآتية :

<u>(أ) في الوسط الحامضي :</u>

إن أي عنصر جهد تأكسده $E > O$ يستطيع أن يختـزل المـاء وأي عنصر جهد إختزاله $E^\circ > 1.22$ يستطيع أن يؤكسد الماء .

<u>(ب) في الوسط المتعادل :</u>

إن أي عنصر جهد تأكسده $E^\circ > 0.414$ يستطيع أن يختزل المـاء وأي عنصر جهد إختزاله $E^\circ > 0.185$ يستطيع أن يؤكسد الماء .

<u>(ج) في الوسط القاعدي :</u>

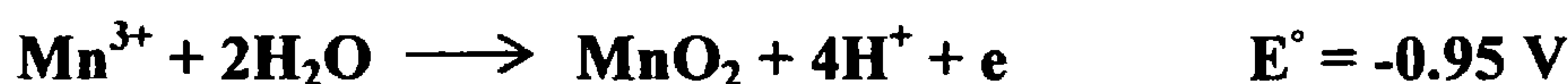
إن أي عنصر جهد تأكسده $E^\circ > 0.828$ يستطيع أن يختزل المـاء وأي عنصر جهد إختزاله $E^\circ > 0.401$ يستطيع أن يؤكسد الماء .

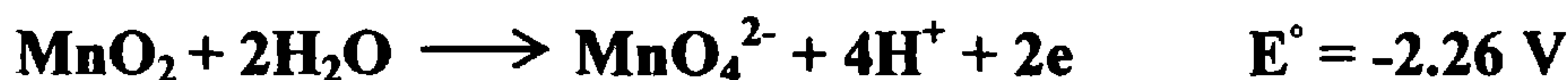
ومن المفيد هنا أن نلخص العلاقات بين حالات التأكسد بواسطة مخططات جهد تأكسد – أختزال . وأحدى الطرق المتبعة ترجع إلى لاتيمر **W.T.Latimer** وسنشرحها هنا بدلالة الأشارات المعترف بها من قبل **IUPAC** .

فمثلاً في الوسط الحامضي لحالات تأكسد المنغنيز المختلفة أنصاف التفاعل الآتية :

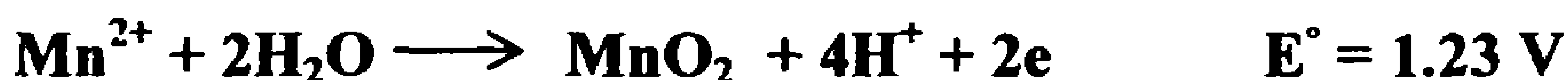

$$Mn \longrightarrow Mn^{2+} + 2e \qquad E^\circ = +1.18\ V$$

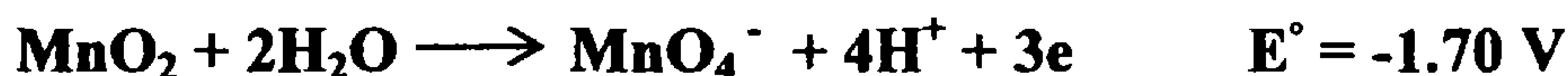

$$Mn^{2+} \longrightarrow Mn^{3+} + e \qquad E^\circ = -1.51\ V$$

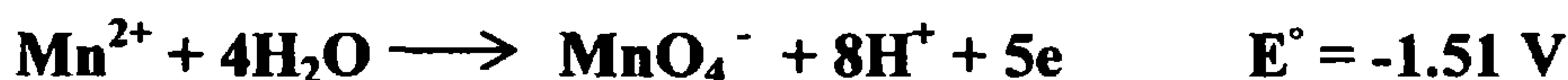

$$Mn^{3+} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4H^+ + e \qquad E^\circ = -0.95\ V$$


$$MnO_2 + 2H_2O \longrightarrow MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \qquad E^\circ = -2.26\ V$$

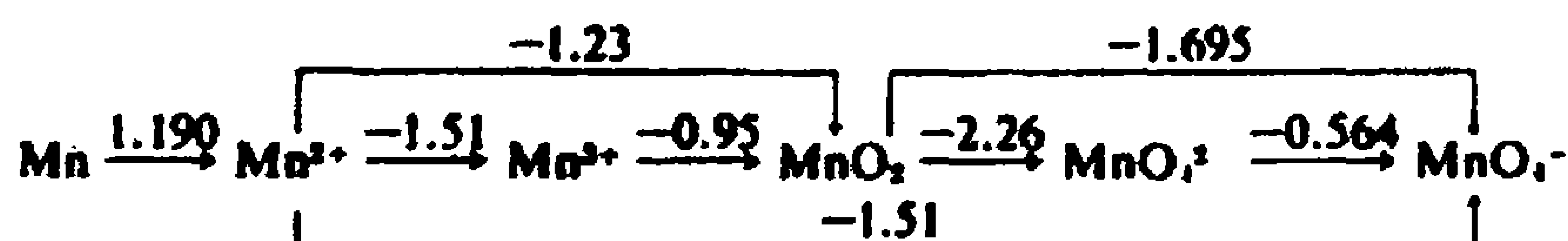

$$MnO_4^{2-} \longrightarrow MnO_4^- + e \qquad E^\circ = -0.56\ V$$


$$Mn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e \qquad E^\circ = 1.23\ V$$


$$MnO_2 + 2H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 4H^+ + 3e \qquad E^\circ = -1.70\ V$$


$$Mn^{2+} + 4H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e \qquad E^\circ = -1.51\ V$$

وإذا ما أهملنا كتابة H_2O و H^+ و OH^- يمكن تلخيص المعلومات الواردة في المعادلات أعلاه بمخطط واحد وهو :



ومخططات من هذا النوع تعد ذات أهمية كبيرة في تلخيص كمية كبيرة من بيانات الديناميكا الحرارية حول حالات التأكسد المختلفة لعنصر معين . ومن المتفق عليه أن تدرج الفصائل من اليسار إلى اليمين حسب

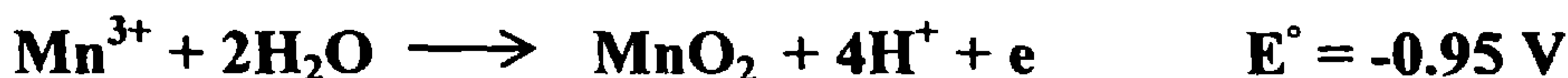
تسلسل إزدياد حالة التأكسد، والأرقام المدرجة حسب هذا التسلسل تمثل جهود التأكسد . وإذا ما أريد قراءة الأرقام بعكس هذا التسلسل فتؤخذ بأشارة مغايرة وبذلك تمثل جهود الاختزال .

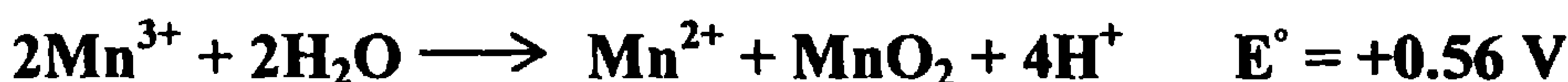
ونستطيع أن نستخلص من هذا المخطط المعلومات الآتية :

أولاً : السلوك الطبيعي للعنصر هو أن تأخذ قيم جهود التأكسد بالتناقص المنتظم من اليسار إلى اليمين . وبذلك فالعوامل المختزلة الجيدة تقع في يسار المخطط، والعوامل المؤكسدة الجيدة تقع في جهة اليمين . أما الفصائل المستقرة فتقع في المنطقة الوسطى .

وإذا ما وقع انقطاع مفاجئ في التناقص التدريجي لجهود التأكسد ففي هذه الحالة يحصل التجزؤ اللانسبي . وفي مثالنا عن المنجنيز في الوسط الحامضي يلاحظ انقطاع مفاجئ عند Mn^{3+} وكذلك عند MnO_4^{2-} وهكذا يعاني هذان الأيونان تجزؤاً لا نسبياً . ففي حالة أيون Mn^{3+} يمثل التجزؤ اللانسبي بالمعادلات الاتية :


$Mn^{3+} + e \longrightarrow Mn^{2+}$ $\quad E^\circ = +1.51\ V$

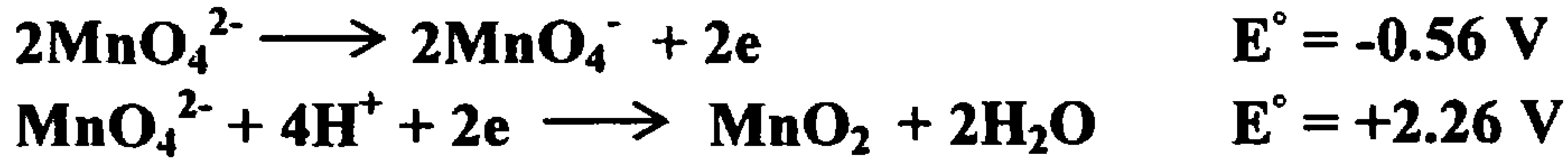

$Mn^{3+} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4H^+ + e$ $\quad E^\circ = -0.95\ V$


$2Mn^{3+} + 2H_2O \longrightarrow Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+$ $\quad E^\circ = +0.56\ V$

والمعادلة الأخيرة تشكل أختباراً لحصول التجزؤ اللانسبي ، أذ إن القوة الدافعة $E^\circ = +0.56V$ تجعل هذا التفاعل يحصل بصورة تلقائية $(E>O)$ أما بالنسبة لأيون المنجنات MnO_4^{2-} فتمثل عملية التجزؤ اللانسبي الاجمالية بالمعادلة الآتية :

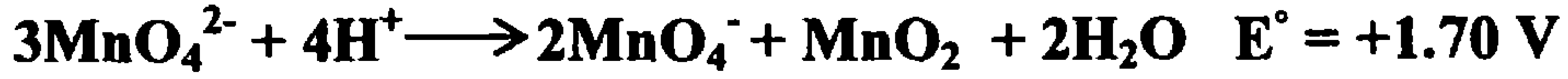

$$3Mn^{VI} \longrightarrow 2Mn^{VII} + Mn^{IV}$$

وهى معادلة تنتج من المعادلتين الآتيتين :



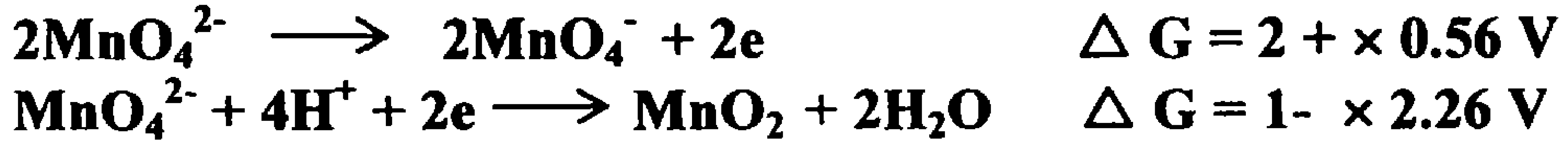
$$2MnO_4^{2-} \longrightarrow 2MnO_4^{-} + 2e \qquad E^\circ = -0.56\ V$$

$$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad E^\circ = +2.26\ V$$



$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \longrightarrow 2MnO_4^{-} + MnO_2 + 2H_2O \quad E^\circ = +1.70\ V$$

وهــذه القــوة الدافعـــة ($E^\circ = + 1.70V$) تجعــل هــذا التفاعــل يحصل بصورة تلقائية . وتغير الطاقة الحرة لهــذه التفــاعلات ($\triangle G < O$) يؤكد أيضاً حصول التجزؤ اللانسبي بصورة تلقائية ،



$$2MnO_4^{2-} \longrightarrow 2MnO_4^{-} + 2e \qquad \triangle G = 2 + \times 0.56\ V$$

$$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad \triangle G = 1- \times 2.26\ V$$



$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^{-}\ MnO_2 + 2H_2O \quad \triangle G = -1.14\ V$$

ثانياً : يلاحظ في هذا المخطط أن Mn° يتأكسد في الوسط الحامضـــي إلـــى Mn^{2+} حيث جهد تأكســد Mn° $E^\circ > O$. ومعنـــى ذلــك أن Mn° يستطيع أن يختزل الماء أو أن الماء يستطيع أن يؤكسد Mn° إلـــى Mn^{2+} في الوسط الحامضي .



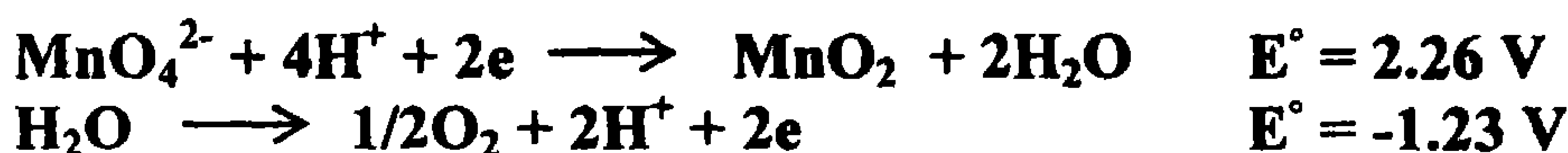
$$Mn \longrightarrow Mn^{2+} + 2e \qquad E^\circ = 1.18\ V$$

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \qquad E^\circ = 0.00\ V$$

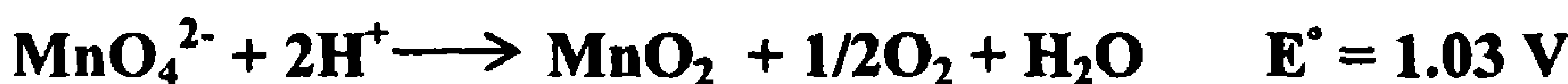


$$Mn + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2 \qquad E^\circ = 1.18\ V$$

ثالثاً : يلاحظ أن أيون المنجنات MnO_4^{2-} يستطيع أن يؤكسد الماء .

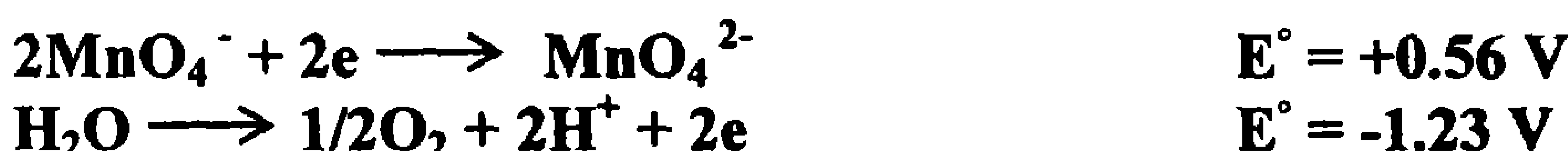


$$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad E^\circ = 2.26\ V$$
$$H_2O \longrightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e \qquad E^\circ = -1.23\ V$$



$$MnO_4^{2-} + 2H^+ \longrightarrow MnO_2 + 1/2O_2 + H_2O \qquad E^\circ = 1.03\ V$$

<u>رابعاً</u> : يلاحظ أن MnO_4^- لا يختزل إلى MnO_4^{2-} لأن جهـد الأختـزال $E^\circ > 1.23\ V$. ومعنى ذلك أن الماء في الوسط الحامضي لا يستطيع أن يختزل MnO_4^- إلى MnO_4^{2-} لأن جهد تأكسد المـاء هـو -1.23V بينما جهد اختزال MnO_4^- هو +0.56V .



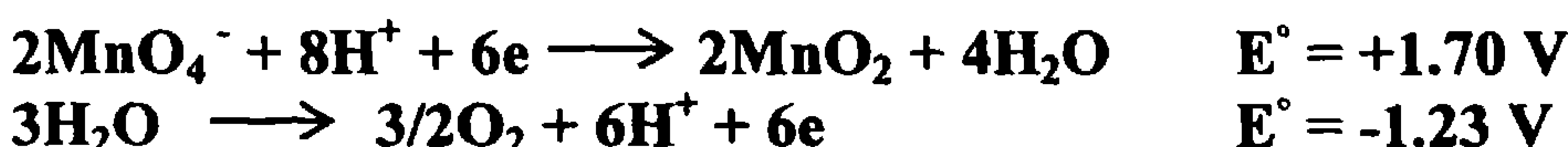
$$2MnO_4^- + 2e \longrightarrow MnO_4^{2-} \qquad E^\circ = +0.56\ V$$
$$H_2O \longrightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e \qquad E^\circ = -1.23\ V$$



$$2MnO_4^- + H_2O \longrightarrow MnO_4^{2-} + 1/2O_2 + 2H^+ \qquad E^\circ = -0.67\ V$$

يلاحظ إن جهد الاختزال الناتج لا يكفي لاكسدة الماء .

<u>خامساً</u> : يلاحظ أن أيون MnO_4^- يمكن أن يختزل في الوسـط الحامضـي إلى MnO_2 .



$$2MnO_4^- + 8H^+ + 6e \longrightarrow 2MnO_2 + 4H_2O \qquad E^\circ = +1.70\ V$$
$$3H_2O \longrightarrow 3/2O_2 + 6H^+ + 6e \qquad E^\circ = -1.23\ V$$



$$2MnO_4^- + 2H^+ \longrightarrow 2MnO_2 + H_2O + 3/2O_2 \qquad E^\circ = -0.47\ V$$

<u>طائفـــة التيتانيــــوم :-</u>

وهي الطائفـة IVA وتشـمل عناصـر التيتـانيوم والزركونيـوم والهافنيوم . وتحتوي أغلفة تكافئها على أربعة ألكترونات تشغل $(n-1)d^2ns^2$.
والجدول التالي يبين خصائص هذه العناصر .

بعض خصائص طائفة التيتانيوم

الخصائص	Ti	Zr	Hf
الكثافة (غم/ سم^3)	4.49	6.52	13.13
درجة الأنصهار (م°)	1725	2100	2300
درجة الغليان (م°)	3260	3600	5200
نصف القطر الأيوني M^{4+} (A°)	0.68	0.80	0.80
نصف القطر التساهمي (A°)	1.324	1.454	1.442
طاقة التأين (ev)			
الأول	6.83	6.835	5.5
الثاني	7.43	12.916	14.9
الثالث	28014	24.00	-
الرابع	43.24	33.8	
جهد التأكسد E° (ev) للتفاعلات			
$M(s) + 2H_2OMO_2 + 4H^+ + 4e$	0.86	1.43	1.57
$M(s)M(H_2O)^{4+} + 4e$	-	1.53	1.70
$Ti + H_2O \rightarrow TiO^{2+} + 2H^+ + 4e$	0.88		

وهذه الطائفة هى الطائفة الأولى للعناصر الانتقالية التي تظهر حالات تأكسد متغيرة . حالة التأكسد +4 هى حالة التأكسد القصوى وهى الأكثر استقراراً لجميع عناصر الطائفة .

وتوجد لها حالتا التأكسد +3 و +2 غير أنهما بسبب صفاتهما الاختزالية يتحولان إلى حالة التأكسد +4 ، ما عدا أيون Ti(III) فهو ذو ثبات تؤهله للوجود في المحلول المائي .

ويلاحظ من الجدول السابق أن الطاقة اللازمة لازالة الالكترونات الأربعة عالية، ولذا يتوقع للمركبات البسيطة MX_4 أن تحتوي على صفات تساهمية . ولذا يتوقع للمركبات البسيطة MX_4 أن تحتوي على صفات تساهمية .

ويتوقع للرابطة M-O في الاوكسيدات (HfO_2, ZrO_2, TiO_2) أن تكون ذات صفات أيونية عالية، لكن هذه الاوكسيدات ليست تامة القاعدية بل أنها اوكسيدات أمفوتيرية تزداد الطبيعة القاعدية فيها بأزدياد العدد الذري .

ويلاحظ في الجدول أيضاً تشابه نصفاً قطري أيوني Zr^{4+} , HF^{4+} وذلك مما يدل على وجودهما معاً في الطبيعة مما يجعل عملية فصلهما صعبة .

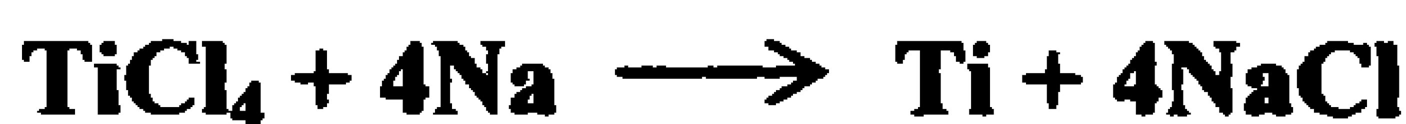
العناصر :-

يوجد التيتانيوم بنسبة انتشار في قشرة الأرض مقدارها **0.42%** غير أنه يصعب استخلاصه نظراً لوجوده مع صخور سليكاتية . ويوجد الزركونيوم بنسبة انتشار **0.02%** . أما الهافنيوم فيشكل $4.5 \times 10^{-4}\%$ من قشرة الأرض .

والمعدن الرئيسي للتيتانيوم هو ثنائي أوكسيد معروف بأسم روتايل **rutile** ، وكذلك مادة أخرى تمثل أوكسيداً ممتزجاً تركيبها $FeTiO_3$. والزركونيوم إضافة إلى وجوده كثاني أوكسيد، يوجد في مادة أخرى تركيبها $ZrSiO_4$.

وللتيتانيوم خصائص تشبه خصائص الفولاذ وهو ذو أهمية صناعية كبيرة . ويتم الحصول عليه بصورة تجارية بهيأة إسفنجية من اختزال بخار رباعي كلوريده بواسطة صهيرة المغنيسيوم في محيط خامل $TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$ ويمكن تحويل الهيئة الاسفنجية إلى كتلة صلبة وذلك بصهرها في محيط من الارجون واستعمال قوس كهربائي .

كما أن طريقة تحضير التيتانيوم من اختزال TiO_2 بواسطة الكربون غير مجدية لأنها تؤدي إضافة إلى التيتانيوم إلى تكوين مركب آخر مستقر جداً وهو كربيد التيتانيوم . ويمكن أيضاً استعمال صهيرة الصوديوم كعامل مختزل .



$$TiCl_4 + 4Na \longrightarrow Ti + 4NaCl$$

ويحضر الزركونيوم بطريقة مشابهة .

ولا يذوب التيتانيوم في الأحماض المعدنية عند درجات الحرارة العادية، غير أنه يهاجم من قبل حامض الهيدروكلوريك الساخن مكوناً أيون $Ti(III)$ ومحرراً الهيدروجين . أما حامض النيتريك الساخن فيؤكسده إلى TiO_2 . وليس للقواعد القلوية تأثير على التيتانيوم .

وهو يتحد مع الهيدروجين والنيتروجين مكوناً $TiH_2 TiN$, على التوالي . ولا يهاجم الزركونيوم من قبل حامضي الهيدروكلوريك والنيتريك، غير أنه قابل للذوبان في حامض الكبريتيك المركز الساخن وفي الماء الملكي . وأفضل مذيب لهذ الفلزات ولمركباتها هو حامض الهيدروفلوريك .

وترجع هذه القابلية للذوبان إلى ميل هذه العناصر لتكـوين الفلـور وفي حالة التأكسد +4 . تتفاعل هذه الفلزات مع الكربـون ومـع البـورون عنـد درجـات الحـرارة العاليـة مكونـة الكربيـد MC والبرويـد MB وهذه المركبات غير نسبية . تتصف هذه العناصر بكونهـا تقـاوم التآكـل بواسطة المحاليل الحامضية مثل $FeCl_3, SO_2, H_2S$.

<u>مركبات حالة التأكسد +4 :-</u>

<u>الأوكسيـــــدات :</u>

الاوكسيدات MO_2 توجد في الطبيعة وهى ذات صـفات امفوتيريـة بصـورة عامـة . الأوكسـيد TiO_2 ذو صـفات حامضـية أكثـر منهـا قاعدية، في حين أن أوكسيدي الزركانيوم والهافنيوم تغلب عليهـا الصـفات القاعدية .

ولا يتأثر TiO_2 بالأحماض المخففة ولكنـه يتفاعـل مـع حـامض الكبريتيك المركز مع منصهر الكبريتـات الحامضـية والهيدروكسـيدات أو كربونات الفلزات القلوية .

ونجد إن ZrO_2 وربما HFO_2، ما لم يحرقا جيداً ، يذوبان بسـهولة في الأحماض المعدنيـة ولكـن لـيس بمحاليـل الهيدروكسـيدات القلويـة كما إن الأوكسيدات المتميئة لهذه العناصر الثلاثـة التـي تحضـر بإضـافة محلول قلوي إلى أملاح الأيون M^{4+} . تعد قابلة للذوبان في الأحماض.

وأن تسخين المواد الناتجة يؤدي إلى أوكسيدات غير قابلة للـذوبان . تذوب الاوكسيدات المتميئة في المحاليل القلوية المركـزة لتعطـي مركبـات متميئة كمثال $M_2TiO_3.nH_2O$.

الهيدروكسيدات :

لا توجد لهذ العناصر هيدروكسيدات بالصيغة $M(OH)_4$ ، لأن هـــذه العناصر في حالة التأكسد +4 تعاني تحللاً مائياً تاماً في المحلول المـــائي أو عند معاملتها مع المحاليل القلوية لتعطي أوكسيدات متميئة بيضاء غير قابلـــة للذوبان صيغتها $MO_2.\times H_2O$.

والاوكسيد المتميء للتيتـــانيوم قابـــل للـــذوبان فـــي المحاليـــل القلويـــة، ومن المحاليل الناتجة يمكـــن فصـــل مركبـــات التيتانـــات ذات الصـــيغتين $M_2Ti_2O_5$, M_2TiO_3 .

الهاليـــــدات :

يكون التيتانيوم والزركونيوم سلسلة متكاملة من رباعي الهاليـــدات، وهي ذات شكل رباعي السطوح . تنتج رباعي الفلوريدات من تفاعـــل HF مع الكلوريدات .



$$TiCl_4 + 4HF \longrightarrow TiF_4 + 4HCl$$

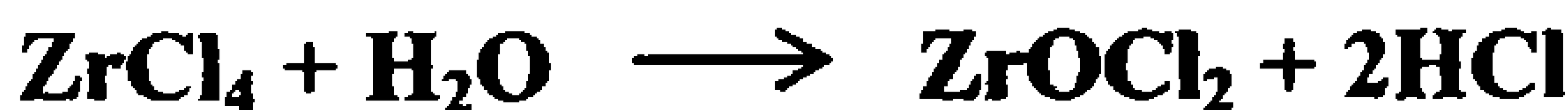
وهذه الفلوريدات تعطي مركبات فلوريد معقدة مستقرة



$$ZrF_4 + 2KF \longrightarrow K_2ZrF_6$$

أيون TiF_6^{2-} لا يقاوم التحلل المائي، إذ يتحول إلى $TiOF_4^{2-}$.

ويحضر رباعي الكلوريدات من إمرار الكلور فوق ثنائي الاوكسيدات المسخنة مع الكربون . والمركب $TiCl_4$ سائل عديم اللون، أمـــا المـــركبين $ZrCl_4$ و $HFCl_4$ فهما في حالة صلبة ويتحللان مائياً .



$$ZrCl_4 + H_2O \longrightarrow ZrOCl_2 + 2HCl$$

كما إن كلوريدات وبروميدات وأيونـــات التيتــانيوم والزركونيــوم عبارة عن مركبات تساهمية وهـــي قابلـــة للـــذوبان فـــي عـــدد المـــذيبات العضوية .

ويستطيع رباعي هاليدات التيتــانيوم أن يكـــون معقـــدات مســـتقرة نسبياً وخاصة مـــع ليجانـــدات واهبـــة للأوكســـجين أو الهاليـــد، وكـــذلك مـــع ليجانـــدات مثـــل PEt_3 و NMe_3 . ومـــن أمثلـــة هـــذه المركبـــات المعقــــــــدة $[TiF_6]^{2-}$ (ذو ثبـــــات كبيـــــــر) و $[TiCl_6]^{2-}$ و $TiCl_4$ و $TiCl_4(PEt_3)_2$.

المركبـــــات المعقـــــدة :

إن رباعي الكيلات التيتانيوم مثل $Ti(CH_3)_4$ غير مســـتقرة للغايـــة، غيـــر إن وجـــود مجموعـــات ســـاحبة (مثـــل C_2H_5, CF_3) أو وجـــود ليجاندات تتقبل التـــرابط π (مثـــل PPh_3, CO أو bipy) يزيـــد كثيـــراً من ثبات هـــذه المركبـــات . ومـــن المركبـــات المســـتقرة هـــو المركـــب $(C_5H_5)_2TiCl_2$ والمركب (bipy) $Ti(CH_3)_4$.

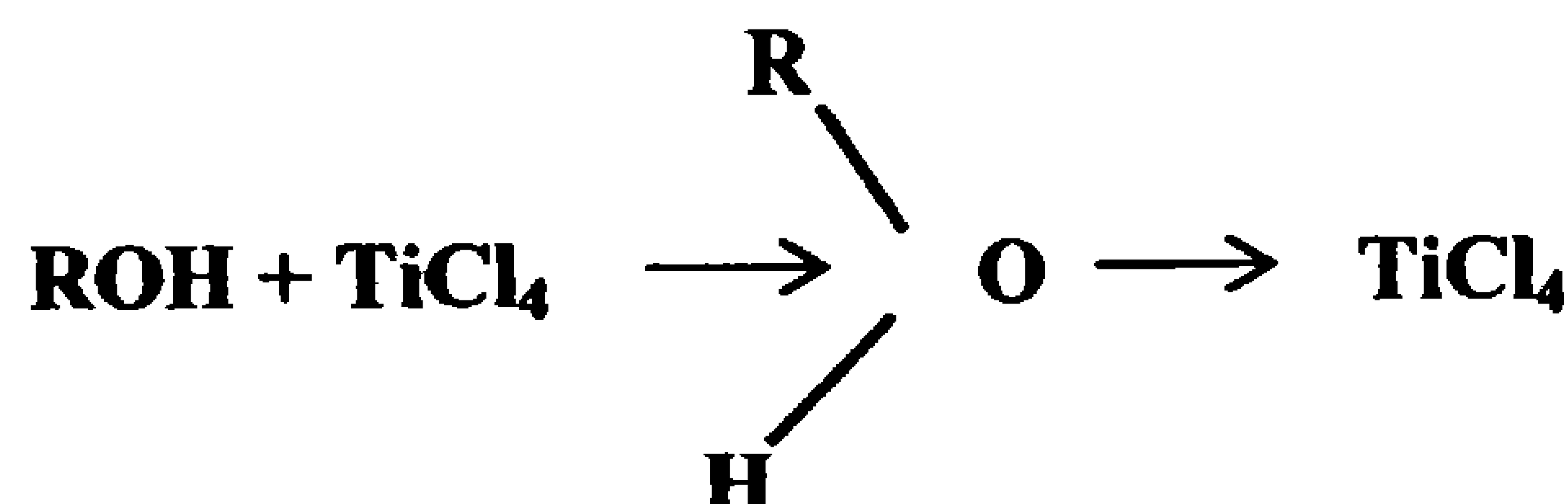
كما إن المعقدات الهاليدية للزركونيوم تشبه في كثير مـــن الوجـــوه هاليدات التيتـــانيوم . ومعقـــدات الفلـــورو أقـــل اســـتقراراً مـــن مركبـــات التيتانيوم المماثلـــة، وأغلبهـــا يتجـــزأ عنـــد درجـــات حراريـــة عاليـــة . ويعرف للزركونيوم مركبات تحتوي من ضـــمن ذرات فلـــور إلـــى ثمـــاني ذرات لكل ذرة زركونيوم واحدة .

وصـــيغة خماســـي الفلوريـــد هـــي $M^1[ZrF_5(H_2O)]$، وسداســـي الفلوريدات ذات تركيب ثماني السطوح $[ZrF_6]^{2-}$. وفي ســـباعي الفلوريـــد

$(M_3^I[ZrF_7]$ يتخـــذ الزركونيـــوم عـــدد التناســق 7 . وصـــيغة ثمـــاني الفلوريد $M_2^{II}[ZrF_8]$ لـــم يعـــرف تركيبهـــا . إلا أن الزركونيـــوم هنـــا يتخذ عدد التناسق 8 .

ونلاحظ في هذه المركبات المعقدة أن هـــذه العناصـــر تســـتطيع أن توسع عدد التناسق من 4 إلـــى 6 أو حتـــى إلـــى 8 فـــي حالـــة معقـــدات فلوريد الزركونيوم . وهى بهذا تسلك سلوك حامض لويس .

وتبدي هذا السلوك أيضاً في تكوينها مركبات إضافة بأتحادهـــا مـــع مركبات أوكسجينية مثل الكحولات والايثرات كما بالمعادلة التالية :



مركبـــات حـــالات التأكســـد الضعيفـــة :

نجد أن لفلزات هذه الطائفة جميعاً حالتا التأكسد +3 , +2 ، غير أنهما تصبحان أقل استقراراً بأستمرار ابتداءاً من التيتانيوم إلى الهافنيوم . وتبين إن هاتين الحالتين لعنصري الزركونيوم والهافنيوم وكـــذلك حالـــة التأكســـد +2 للتيتانيوم معروفة فقط في المركبات الصلبة . وحالة التأكســـد +3 للتيتـــانيوم معروفة جيداً في المركبات الصلبة وكذلك في المحلول المائي .

والتيتانيوم بحالة التأكسد +3 أكثر قاعدية بكثير من حالة التأكسد +4 وعلى العكس من Ti(IV) يستطيع Ti(III) مـــن تكـــوين أمـــلاح عاديـــة للأحماض الأوكسجينية في أوساط مائية، وهذه الامـــلاح تشـــمل الفورمـــات

والخلات والاوكزالات والكبريتات . ويستطيع Ti(III) أن يكون مركبات الشب ذات الصيغة $M^{1}Ti^{III}(SO_4)_2.12H_2O$.

ومن بين مركبات التيتانيوم لحالة التأكسد +3 التي حضرت تشمل أوكسيده Ti_2O_3 وهاليداته TiX_3 . دالاً أن هذا الاوكسيد مادة مستقرة جداً وخامل بالنسبة لجميع الاحماض ما عدا حامض الكبريتيك .

كما إن مركبات التيتانيوم المعروفة لحالة التأكسد +2 تشمل أوكسيده وكلوريد وايوديده فقط . ويحضر الاوكسيد TiO بأختزال ثنائي الاوكسيد TiO_2 مع عنصر التيتانيوم في الفراغ عند درجة حرارة 1600 مئوية .

وهذا الاوكسيد يذوب في حامض الهيدروكلوريك المخفف ليحرر الهيدروجين ويكون Ti(III) . يحضر ثنائي الهاليد من ثلاثي الهاليد أما بواسطة التحلل الحراري أو بواسطة الاختزال عند درجات حرارية عالية كما بالمعادلة التالية :


$$2TiX_3 \longrightarrow TiX_2 + TiX_4$$

كما يحضر من أختزال رباعي الهاليد بواسطة التيتانيوم نفسه .


$$TiX_4 \longrightarrow Ti + 2TiX_2$$

وعند تسخين هذه الهاليدات تتجزأ إلى العنصر رباعي الهاليد . وهي تتأكسد بسرعة في الهواء، وتفاعل مع الاحماض مع انطلاق الهيدروجين .

طائفـــة الفناديـــوم :-

وهي الطائفة VA وتشمل عناصرالفناديوم والنيوبيوم والتانتالوم وتحتوي أغلفة تكافئها على خمسة ألكترونات تشغل $(n-1)d^3ns^2$، ماعدا النيوبيوم حيث يتخذ التركيب الالكتروني $(n-1)d^4ns^1$.

وليس لهذا الاختلاف في التركيب الالكتروني تأثير على كيمياء هذه الطائفة وهذه العناصر تشكل المجموعة الثالثة للسلاسل الانتقالية القصـــيرة .
يبين الجدول التالي بعض خصائص هذه الفلزات :

بعض خصائص طائفة الفناديوم

الخصائـــــص	V	Nb	Ta
الكثافة (غم/ سم^3)	5.98	8.58	16.69
درجة الأنصهار (م°)	1715	1950	3010
درجة الغليان (م°)	3500	5100	6000
نصف القطر الأيوني (A°) M^{5+}	0.59	0.70	0.70
نصف القطر التساهمي(A°)	1.224	1.342	1.343
طاقة التأين (ev)			
الأول	6.74	6.38	7.7
الثاني	14.65	13..895	
الثالث	29.7	24.2	
الرابع	48		
الخامس	65.2		
للتفاعلات (ev) جهد التأكسد			
$V + 4H_2O \rightarrow V(OH)^{4+} + 4H^+ + 5e$	0.253		
$2M + 5H_2O \rightarrow M_2O_5 + 10H^+ + 10e$	-	0.65	0.81
$V \rightarrow V^{2+} + 2e$	1.2	-	-
$Nb \rightarrow Nb^{3+} + 3e$	-	1.1	-

يمكن أن نستخلص من هذا الجدول الملاحظات الآتية :

أولاً : أن طاقة التأين الأول تقع ضمن المدى العادي لطاقة تـأين العناصـر الانتقالية .

ثانياً : يصعب بأستمرار الحصول علـى حـالات التأكسـد الاقـل ابتـداءاً من الفناديوم إلـى التانتـالوم . فعلـى سـبيل المثـال أن الاختـزال بواسطة الخارصين والحامض .يحول V(V) فـي المحلـول المـائي إلـى V(II) ويحـول Nb(V) إلـى Nb(IV)، ولا يتـأثر Ta(V) بهذا الاختزال .

ثالثاً – أن جهـود التأكسـد لـم تعـرف بصـورة مضـبوطة، لأن هـذه العناصر تصبح خاملة بحيـث يصـعب الحصـول علـى أقطـاب عكسية . وعلـى الـرغم مـن أن هـذه الجهـود تقريبيـة وتظهـر العناصر وكأنها عوامل مختزلة قوية، إلا إن هذه العناصر غير فعالـة نحو الأحماض الباردة .

رابعاً – ومن ملاحظة أنصاف الأقطار الأيونية وجود انقطاع متميـز بـين خواص الفناديوم وخواص عنصـري النيوبيـوم والتانتـالوم اللـذين يتشابهان، لكن هذا التشابه بينهما أقل وضوحاً من التشـابه مـا بـين عنصري الزركونيوم والهافنيوم .

خامساً – كما أن انصاف الاقطار الأيونية والتسـاهمية لعنصـري Ta, Nb متشابة، وتلك من احدى نتائج الانكماش اللانثيدي . وهذه الظاهرة تفسر التشابه في كيمياء هذين العنصرين .

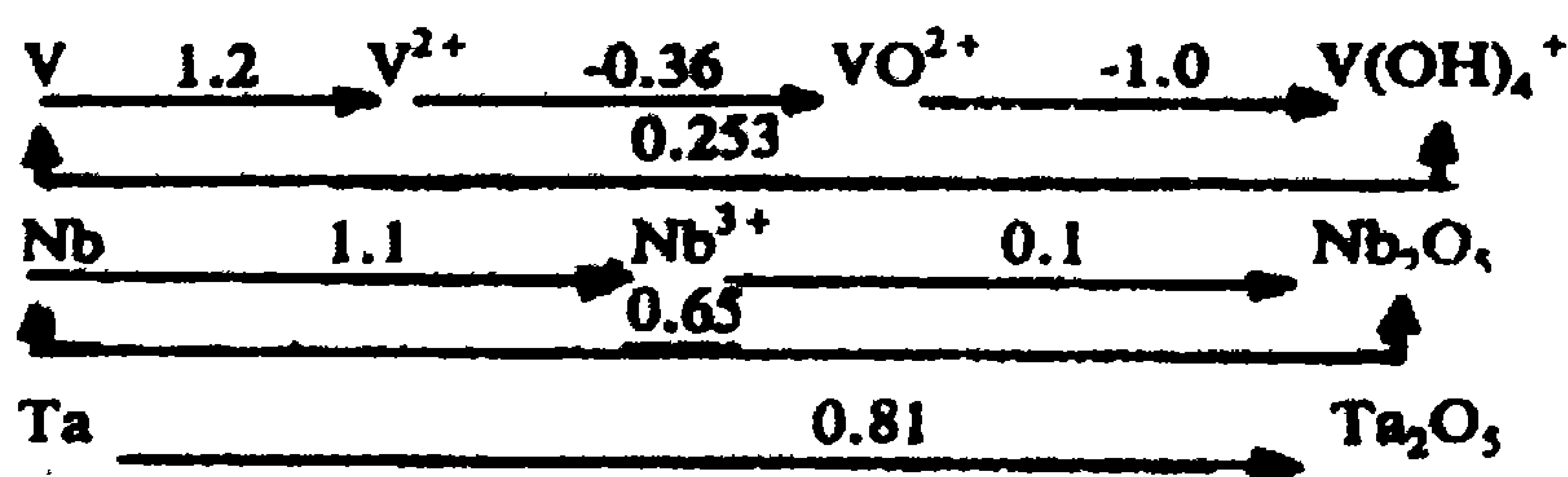
ألــوان مركبــات الفناديــوم :

يعزى اللون الصفر الذي يرافق حالــة التأكســد +5 إلــى حزمــة نقل الشحنة لأن جميع مــدارات d للفنــاديوم فــي هــذه الحالــة شــاغرة، وتوصف حزمة نقل الشحنة بالانتقال الالكتروني $M \rightarrow L$. واللون الــزرق لمركبات V(IV) يعــزى لانتقال الالكتــرون الوحيــد فــي مــدارات d بين الحالتين $^{2}Eg \leftarrow {}^{2}T_{2}g$.

ونجــد أن اللــون الأخضــر لمركبــات V(III) يرجــع إلــى المنخفض الموجود بين حزمتي الانتقال $^{3}T_{1g} \rightarrow {}^{3}T_{2g}$ و $^{3}T_{2g} \leftarrow {}^{3}T_{1g}(P)$. أمــا اللــون البنفســجي لمركبــات V(II) فيعــزى بدرجــة رئيســية للانتقال $^{4}A_{2g} \leftarrow {}^{4}T_{2g}$.

مخــطط حــالات التأكســد :

نلخص العلاقات بين حالات التأكسد لهذه العناصــر فــي المحلــول الحامضي بالمخططات التالية :



كما إن اختزال V(V) فــي محلــول حامضــي يعطــي بالتعاقــب VO^{2+} الأزرق، و V^{3+} الأخضــر V^{2+} البنفســجي . ومــن مخطــط حالات التأكسد يتضح إن جميع حالات تأكسد الفناديوم في المحلــول المــائي مستقرة نحو التحلل اللانسبي .

وكما يتضح من هذا المخطط أن V(V) عامل مؤكسد قوي، ويكفي عامل مختزل معتدل (مثل SO_2) لاختزاله إلى V(IV) الذي يوجد بهيأة VO^{2+} في المحلول المائي .

ونجد إن حالة التأكسد +5 هى الأكثر شيوعاً في هذه الطائفة، فأضافة إلى خماسي الاوكسيد التي نلاحظها في هذه المخططات يكون Nb و Ta خماسي هاليدات مع جميع الهالوجينات . والفناديوم يكون VF_5 والاوكسيد V_2O_5 والمركبين $VOBr_3$, $VOCl_3$.

وحالة التأكسد +4 مهمة في الفناديوم على نحو خاص، وهى تمثل بالهاليدين VBr_4, VCl_4 ومركبات الفناديل $VOCl_2$ و $VOSO_4$ والاوكسيد VO_2 . تم تشخيص الاوكسيدين TaO_2, NbO_2 .

وتمثل حالة التأكسد +3 في الفناديوم بالاوكسيد القاعدي $V2O_3$. وجميع ثلاثي هاليدات الفناديوم معروفة، كما إن الأيون $V(H_2O)_6^{3+}$ يوجد في المحلول المائي . وحالة التأكسد +3 أقل اهمية لعنصري Ta و Nb غير إن بعض ثلاثي هذين العنصرين معروف .

العناصر :-

عناصر هذه الطائفة نادرة الانتشار نسبياً في الطبيعة، وتبلغ النسب المئوية $1.5\times10^{-2}\%$, $2\times10^{-3}\%$, $2\times10^{-4}\%$ لوجودها على التوالي .

ويوجد الفناديوم في خامات كثيرة منها خام فانادينايت $(3Pb_3(VO_4)_2PbCl_2)$vanadinite وخام كارنوتايت Carnotite $(K(UO_2)VO_4.\ 3/2\ (H_2O)$. ويوجد النيوبيوم والتانتالوم معاً دائماً في الطبيعة وأهم خاماتهما خام نيوبايت $Fe(NbO_3)_2$ niobite وخام

تانتالايت $Fe(TaO_3)_2$. ويصعب الحصول على الفناديوم بصـــورة نقيـــة وذلك بسبب فعاليته العالية عند الدرجات الحرارية العالية .

وبما إن اهم استعمالاته كمادة سبائكية في الفولاذ، يحضر عادة بهيئة سبيكة مع الحديد بواسطة اختزال مزيج من خماسي اوكسيد الفناديوم واوكسيد الحديديك بأستعمال فحم الكوك وقوس كهربائي .

ولكن تحضير عنصري Ta , Nb فيتطلب فصلهما عن بعضهما أو لا عن خاماتهما لأنهما متشابهان، حيث يصهر الخام مع كبريتـــات البوتاســـيوم ومعاملة الصهيرة الباردة مع حامض الهيـــدروفلوريك، وبأضـــافة فلوريـــد البوتاسيوم إلى محلول يحتوي على التركيز المناسب لحامض الهيدروفلوريك يحول النيوبيوم إلى $K_2[NbOF_5]$ والتانتالوم إلى $K_2[TaF_7]$.

والمركب الاخير أقل ذوباناً من سابقه وبذلك يمكن اجـــراء عمليـــة فصلهم بواسطة التبلور التجزيئي . ويمكن اجراء عمليـــة الفصـــل بواســـطة الاستخلاص المذيبي . ويحصل العنصرين من هذه المركبات بمثابة مساحيق ناعمة بواسطة التحلل الكهربائي للمعقدين $K_2[TaF_7]$, K $[NbF_7]$.

وعلى الرغم من أن هذه العناصر لا يحصل عليها تغير في درجات الحرارة العادية ألا أنها تتفاعل مع أغلب اللافلزات بالتسخين، فمع الأوكسجين تكون الاوكسيدات M_2O_5، والفناديوم يكون أيضاً VO_2 . ومع النيتـــروجين تكون المركبات ذات الصيغة MN وهي مركبات خلالية .

ومع الهالوجينات يكون عنصراً Ta, Nb المركبـــات MX_5، لكـــن الفناديوم يكون المركبات VF_5 مع الفلور و VCl_4 مع الكلور و VBr_3 مـــع البروم و VI_3 مع اليود . وتتفاعل هذه الفلزات مع الكربون لتعطي كربيدات خلالية صيغتها MC أو M_2C .

وهذه الفلزات تمتص الهيدروجين، ونجد إن كمية الهيدروجين الممتص تعتمد على درجة الحرارة والضغط والهايدريدات الناتجة عبارة عن مركبات خلالية . كما يقاوم الفناديوم تأثير القلويات وجميع الأحماض غير المؤكسدة مثل حامض الهيدروكلوريك وحامض الكبريتيك المخفف ، بأستثناء حامض الهيدروفلوريك .

ويذوب الفناديوم في حامض النايتريك وحامض الكبريتيك المركز والماء المالكي، والمحاليل الناتجة في عمليات الذوبان هذه تحتوي على الفناديوم بحالة التأكسد +5 ممثلة بالصيغة VO^{3+} أو بالصيغة $V(OH)_4{}^+$.

ومقارنة بالفناديوم يعد عنصراً Ta, Nb أكثر خمولاً نحو تأثير الحوامض . فهما يهاجمان فقط من قبل حامض الهيدروفلوريك ليكونا معقدات الفلورو .



$$2NH_4VO_3 \longrightarrow V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$

مركبات حالة التأكسد +5 :

الأوكسيدات :

يحصل على خماسي أوكسيدات هذه الفلزات باتحاد العنصر المعين مع الأوكسجين عند درجة حرارة عالية، ويحصل عليها أيضاً بواسطة نزع الماء من اوكسيداتها المتميئة، وخماسي أوكسيد الفناديوم يحضر بصورة خاصة من حرق مركب أمونيوم ميتافنادات NH_4VO_3 .

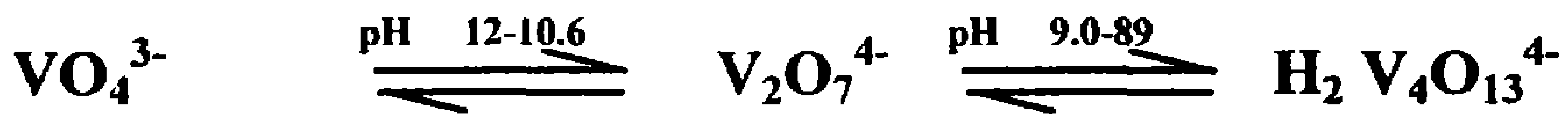
وتكون خماسي اوكسيدات هذه العناصر قليلة الذوبان في الماء، ومحاليلها الناتجة من عملية الذوبان هذه تعد ذات تأثير حامضي .

يذوب V_2O_5 في كلا المحلولين القاعدي القوي والحامضي القوي مكوناً في الأول مركبات الفنادات ومكوناً في الثاني املاح الاوكسي التي تحتوي على أيون VO^{3+} أو أيون $V(OH)_4^+$.

وخماسي أوكسيد عنصري Ta, Nb أكثر مقاومة لتأثير الأحماض من خماسي أوكسيد الفناديوم، غير أنهما يذوبان في حامض الهيدروفلوريك . والفنادات والنيوبات والتانتالات هي مركبات لحالة التأكسد +5، وكيمياء هذه المركبات معقدة .

ولقد تمت دراسة الفنادات بصورة اشمل من المركبات المماثلة للفلزين الآخرين . توجد الفنادات بصورة عامة بمثابة أملاح للعناصر القلوية، وهى عديمة اللون عندما تكون نسبة العنصر القلوي إلى الفناديوم مساوية إلى واحد في الأقل، وملونة بلون أحمر أو قهوائي عندما تكون هذه النسبة اقل من واحد .

ويتم الحصول على الصنف الأول من محاليل قاعدية أو متعادلة وهى مميئة عموماً وتتخذ الصيغ $M_3^IVO_4$ (أورثوفنادات) و $M_4^IV_2O_7$ (ميثافنادات) . يمكن تمثيل الميتافنادات بصورة اصح بأحدى الصيغتين $M_6^IV_4O_{13}$ أو $M_4^IV_4O_{12}$. ويحضر كل مركب من هذه المركبات عند دالة حامضية معينة للمحلول .



$$VO_4^{3-} \underset{}{\overset{pH\ 12-10.6}{\rightleftharpoons}} V_2O_7^{4-} \overset{pH\ 9.0-89}{\rightleftharpoons} H_2V_4O_{13}^{4-}$$

الهاليدات :

تكون طائفة الفناديوم سلسلة من الهاليدات و الاوكسوهاليدات . توجد الهاليدات بمثابة مركبات جزيئية بسيطة . يكون الفناديوم خماسي فلوريد

الفناديوم VF_5 فقط، ومركبات أوكسوهاليدات البسيطة والمعقدة سهلة التكون من قبل الفناديوم .

ويتم الحصول على خماسي فلوريد الفناديوم من التجزؤ اللانسبي لرباعي فلوريد الفناديوم ويجري هذا التفاعل في وعاء بلاتيني عند درجة حرارة 600 مئوية ومحيط خامل كما بالمعادلة التالية :



$$2VF_4 \longrightarrow VF_5 + VF_3$$

ويذوب هذا الهاليد بحصول تفاعل في عدد من المذيبات العضوية مثل الايثر والكحول والتولوين، وهو حساس جداً للرطوبة معطياً VOF_3 .

كما يحضر خماسي فلوريد النيوبيوم من تفاعل تبادل الهالوجين بين فلوريد الهيدروجين وخماسي كلوريد النيوبيوم . أما خماسي بروميد النيوبيوم فيحضر بالتفاعل المباشر بين الفلز وبخار البروم . وتستعمل طرق مماثلة لتحضير هاليدات التانتالوم . إن هاليدات العنصرين الاخيرين تتحلل مائياً بسهولة معطية أوكسيداتها المتميئة .

ولقد بينت دراسات الحيود الالكتروني أن خماسي كلوريد وخماسي بروميد النيوبيوم في حالتهما البخارية يتخذان شكل ثنائي الهرم المثلثي . وتتحد خماسي فلوريدات هذه الفلزات الثلاثة مع أيون الفلوريد مكونة معقدات أنيونية ، كما يلاحظ في معقدات الفلوريد الحاصلة في المحلول المائي، أنها مركبات أوكسوفلوريدات بالنسبة لعنصر الفناديوم .

ومركبات اوكسوفلورات هى مزيج من مركبات أوكسوفلوريدات وفلوريدات معقدة وتعد المركبات الأولى أكثر استقراراً، ومركبات التانتالوم

الناتجة تشبه مركبات النيوبيوم غير أن ثبات الفلوريدات المعقدة أكبر من ثبات الأوكسوفلوريدات ولا يمكن تحضير معقد سداسي فلوريد الفناديوم VF_6^- في المحلول المائي .غير أنه يحضر في مذيب ثلاثي فلوريد البروم من تفاعل NCl_3 وكلوريد البوتاسيوم .

تتخذ معقدات الفلوريد لعنصر النيوبيوم، الصيغتين $M_2^INbF_7$, M^INbF_6 (حيث M هو عنصر قلوي) ويحصل على هذه المركبات من معقدات أوكسوفلوريدات من خلال تفاعلها مع حامض الهيدروفلوريك .

وثمة طريقة أفضل للحصول على هذه المعقدات تحول دون التلوث بمركب الاوكسوفلوريد، نتضمن اتحاد فلوريد العنصر القلوي مع خماسي فلوريد النيوبيوم في مذيب فلوريد الهيدروجين .

يتم التحكم بصيغة المركب المعقد الناتج من استعمال نسب المواد المتفاعلة اللازمة . في مركبات M_2NbF_7 يتخذ النيوبيوم عدد التناسق 7 ويتخذ المركب شكل الموشور الثلاثي ويقع أيون الفلوريد السابع قرب مركز احد وجوه هذا الشكل .

ووجد إن المعقدات الفلوريدية لعنصر التانتالوم توجد بثلاث صيغ هي M^ITaF_6 و $M^I_2TaF_7$ و $M^I_3TaF_8$ ويتخذ التانتالوم في هذه المركبات اعداد التناسق 8,7,6 على التوالي. كما إن مركبات عدد التناسق 7 هى الكثر شيوعاً . وطريقة تحضير هذه المركبات عموماً تشمل تفاعل خماسي الفلوريد مع حامض الهيدروفلوريك .

الأوكسوهاليدات :

أمكن الحصول على أوكسوهاليدات بسيطة لعنصري Nb, V صيغتها MOX_3 (حيث Br و X = F, Cl) والعنصر Ta لا يكون مركبات .

ويحضر أوكسو ثلاثي فلوريد الفناديوم VOF_3(V) من تفاعل أوكسو ثلاثي كلوريد الفناديوم (V) مع حامض الهيدروفلوريك المركز . أو يحضر من أكسدة فلوريد الفناديوم بواسطة الاوكسجين الجزيئي عند درجات حرارية عالية كما بالمعادلة :



$$2VF_3 + O_2 \longrightarrow 2VOF_3$$

ويحضر المركبان $VOBr_3$, $VOCl_3$ من هلجنة اوكسيد الفناديوم (III) كما بالمعادلة :



$$2V_2O_3 + 6Cl_2 \longrightarrow 4VOCl_3 + O_2$$

كما يحضر من تفاعل خماسي الاوكسيد مع الهالوجين بوجود الكربون كما يلي :



$$2V_2O_5 + 6Cl_2 \longrightarrow 4VOCl_3 + 3O_2$$



$$2V_2O_5 + 6Br_2 \longrightarrow 4VOBr_3 + 3O_2$$

والمركب VOF_3 مادة صلبة، والمركبان $VOCl_3$ و $VOBr_3$ يوجدان في الحالة السائلة، وهذه المركبات تتحلل بسهولة في الماء لتعطي خماسي الاوكسيد، والمركب $VOBr_2$ غير مستقر حرارياً كما يلي :



$$2VOBr_3 \longrightarrow 2VOBr_2 + Br_2$$

والشكل الذي تتبناه جزيئات هذه المركبات هو رباعي السطوح المنحرف ، ويحضر المركبان $NbOF_3$, $NbOCl_3$ بنفس طريقة تحضير

المركبات المماثلة للفاناديوم . وهذان المركبان يتحللان أيضاً في الماء مكونين خماسي الاوكسيد .

وأمكن الحصول على اعداد كبيرة من معقدات اوكسو هالو لهذه العناصر . الفناديوم يكون المعقدات $MVOF_4$, $MVOF_5$, $M_2VO_2F_3$ والنيوبيوم يكون المعقدات M_2NbOF_5, M_3NbOF_6, M_4NbOF_7 . والتانتالوم يكون المعقدات M_3TaOF_6 .

<u>مركبات حالة التأكسد +4 :-</u>

نعرف هذه الحالة للفناديوم بصورة جيدة، وتتكون بسهولة بواسطة الاختزال المعتدل لحالة التأكسد +5 . كما إن الاوكسيد VO_2 يحضر من خماسي الأوكسيد V_2O_5 بعدة طرق ومن اكثرها شهرة هى عملية الصهر مع حامض الاوكزاليك .

وهذا الأوكسيد قابل للذوبان في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي . فتفاعله في محلول حامضي يعطي محاليل زرقاء تحتوي على الأيون VO^{2+} وتفاعله في محلول قاعدي يؤدي إلى تكون فنادات (IV) صيغتها $M_2^IV_4O_9$.

وهناك فنادات أخرى تشتق من حالة التأكسد +4 وهي $M^{II}VO_3$ و $M_3^{II}VO_5$، وهذه المركبات تحضر من التفاعل الحاصل بين VO_2 وأوكسيدات العناصر القلوية عند درجات حرارة عالية .

ويكون الفناديوم رباعي فلوريد كلوريد الفناديوم ويحصل على المركب الأول من المركب الثاني وذلك بالتفاعل مع فلوريد الهيدروجين عند درجات الحرارة العادية كما بالمعادلة التالية :



$$VCl_4 + 4HF \longrightarrow VF_4 + 4HCl$$

أما رباعي كلوريد الفناديوم VCl_4 فيحضر بطرق مختلفة منهما من تفاعل خماسي أوكسيد الفناديوم مع رباعي كلوريد الكربون . ولهذه المركبات تركيب رباعي السطوح، وهى مركبات تتحلل في الماء معطية أوكسوهاليدات فناديوم (IV) كما يلي :



$$VCl_4 + H_2O \longrightarrow VOCl_2 + 2HCl$$

يعرف للفناديوم جميع هذه الأوكسوهاليدات بأستثناء VOI_2 . ونجد إن أغلب معقدات حالة التأكسد +4 للفناديوم هى معقدات الفناديل **Vanadyl** وهى تحتوي على الأيون الموجب VO^{2+} . واغلب هذه المعقدات ذات طبيعة أنيونية وقليل منها ذات صفات أيونية .

والأمثلة على النوع الأول هي $K_2[VO(SO_4)]$, $K_2[VOF_4](NH_4)_2$ $[VO(C_2O_4)]$, .

والمثال على المركبات المتعادلة هو المعقد الناتج مع أسيتيل اسيتون .

ويذكر عن هذه المعقدات عموماً إنها أقل استقراراً بكثير من المركبات المماثلة للفناديوم في حالة التأكسد +5 .

كما إن المركب المعقد المستقر نسبياً الذي يكونه فناديوم (IV) والذي لا يحتوي على الأيون الموجب VO^{2+} هو المعقد $K_2[VCl_6]$ الذي يحضر من تفاعل كلوريد البوتاسيوم ورباعي كلوريد الفناديوم في مذيب ICl (احادي كلوريد اليود) .

مركبات حالة التأكسد +3 :-

أن حالة التأكسد هذه مهمة لعنصر الفناديوم . وأوكسيده V_2O_3 ذو صفات قاعدية، وهو يذوب في الأحماض مكوناً أملاحاً تحتوي على

أيون V^{3+} أو اول أوكسيد الكربون عند درجة حرارة عالية . يتأكسد هذا الأوكسيد ببطئ بواسطة الهواء البارد متحولاً إلى الأوكسيد VO_2 . ويذوب V_2O_3 في حامض الهيدروكلوريك مكوناً الاملاح المتفقة .

ويكون الفناديوم (III) سلسلة متكاملة من ثلاثي الهاليدات . وجميعها مواد صلبة . يحضر VF_3 بأمرار بخار HF فوق VCl_3 بدرجة حرارة 600 مئوية . أو بتسخين VF_4 في احماض النيتروجين حيث يتجزأ VF_4 إلى VF_3 و VF_5 ويحضر VCl_3 من تسخين مسحوق الفناديوم مع ICl . أو بتسخين VCl_4 في جو النيتروجين بدرجة حرارة 150 مئوية .

ويحضر VBr_3 بأمرار البروم فوق كربيد الفناديوم بدرجة حرارة 600 مئوية . أو من معاملة مسحوق الفناديوم مع البروم عند درجة حرارة 40 مئوية . ويحضر بهذه الطريقة أيضاً المركب VI_3 كما بالمعادلة التالية :



$$2V + 3Br2 \longrightarrow 2VBr_3$$

ويعرف لعنصري Ta, Nb ثلاثي الهاليدات $NbCl_3$ $TaBr_3$, $TaCl_3$, $NbBr_3$, . يحصل على ثلاثي هاليد من التجزؤ اللانسبي لرباعي الهاليد . ويمكن تحضير $NbCl_3$ أيضاً من اختزال $NbCl_5$ بواسطة الهيدروجين بدرجة حرارة 400 مئوية كما يلي :



$$NbCl_5 \xrightarrow{H_2} NbCl + 2HCl$$

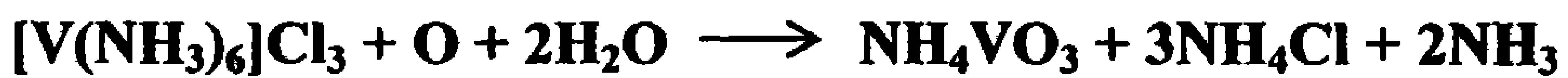
وتتصف ثلاثي هاليدات الفناديوم بأستثناء VF_3 ، بكونها مواد متميعة وجيدة الذوبان في الماء وفي المذيبات العضوية، وجميعها تكون هاليدات مثل $[V(H_2O)_6]Cl_3$ أما VF_3 فهو لا يذوب في الماء أو في المذيبات العضوية . يتصف المركب VCl_3 بتجزؤه

اللانسبي عند التسخين على VCl_2 و VCl_4 أما VI_3 فيتجزأ إلى VI_2, I_2 .

ويعرف للفناديوم المركبان VOCl و VOBr ، إذ يحضر المركب الأول تسخين $VOCl_2$ مع الهيدروجين، ويحضر المركب الثاني بتسخين $VOBr_2$ في الفراغ . والمركب VOCl بطئ الذوبان في الماء لكنه يذوب بسرعة في حامض النيتريك . والمركب VOBr يوجد بهيئة بلورية بشكل ثماني السطوح . وتتجزأ هذه البلورات في الفراغ عند درجة حرارة 480 مئوية معطية VBr_3, V_2O_3 .

ويبدو أن معقداته الكاتأيونية تتكون مع ليجاندات تهب الالكترونات من خلال الاوكسجين أو النيتروجين . فالمعقد $[V(NH_3)_6]^{3+}$ يتكون من تفاعل VCl_3, VBr_3 في سائل الامونيا .

والمحلول المائي يحتوي على الأيون المعقد $[V(H_2O)_6]^{3+}$. ويحصل على هذا الأيون عند بلورة VCl_3 من المحلول المائي . إن المركب $[V(NH_3)_6]Cl_3$ يتأكسد بواسطة الاوكسجين الرطب كما بالمعادلة التالية :



$$[V(NH_3)_6]Cl_3 + O + 2H_2O \longrightarrow NH_4VO_3 + 3NH_4Cl + 2NH_3$$

ويكون الفناديوم معقداً متعادلاً بأتحاده مع اسيتيل اسيتون $[Vacac)_3]$ كما يكون معقداً صيغته $[VF_3(H_2O)_3]$. ويحضر المركب الاخير من اذابة V_2O_3 في حامض الهيدروفلوريك أو من اختزال V_2O_5 بواسطة محلول حامض الهيدروفلوريك .

والمعقدات الانيونية كثيرة . ومن أشهرها الفلوريدات . إذ لوحظ إن العناصر القلوية تعطي معقدات فلوريدية صيغتها

وأشـــــكال هـــــذه $K_3[VF_6]$, $K_2[VF_5(H_2O)]$, $K[VF_4(H_2O)_2]$ المركبات والمركبات المماثلة ثمانية السطوح .

وإضافة إلى هذه المعقدات يكون الفناديوم المعقد $K_3[V(CN)_6]$ وذلك بترسيبه عند اضافة الكحول إلى مزيج يحتوي على محلولي KCN, VCl_3 . الفناديوم في هذه المركبات يستعمل المدارات الهجينــة d^2sp^3 . أي إن هــذه المعقدات تعد من نوع ذات المدار الداخلي .

مركبات حالة التأكسد +2 :-

هذه الحالة هي الأقل استقراراً من جميع حـــالات التأكســد الســابقة ولجميع عناصر هذه الطائفة . وهذه الحالة معروفة جيداً بالنسبة للفنـــاديوم، حيث تتصف المركبات الناتجة بأنها عوامل مختزلة قوية جداً .



$$V^{2+} \longrightarrow V^{3+} + e \qquad E^{\circ} = 0.25V$$

وتحدث حالة التأكسد هذه من أختزال محلول حامضي يحتوي علـــى أيون V^{5+} وذلك بواسطة الزنك . الهيئة المختزلة الناتجة توجد بهيئة الأيون $V(H_2O)^{2+}$. وتكون حالـــة التأكســد +2 للفنـــاديوم ذات قـــدرة اختزاليـــة عالية فهي تتأكسد بواسطة المـــاء محـــررة الهيـــدروجين يكـــون الفنـــاديوم مركبات بسيطة مثل VSO_4 .

ويوجد هنا المركب متحداً مع سبع جزيئات ماء تبلـــور . ويحصـــل على هذا المركب من محلول للفناديوم في محلول لحامض الكبريتيك . كمـــا توجد للفناديوم في حالة التأكسد +2 املاح مزدوجة يكونها باتحاد مع كبريتات الفلزات القلوية صيغتها $M_2^{I}SO_4 . VSO_4 . 6H_2O$.

وبجانب هذه المركبات هنالك مركبات بسيطة أخـرى . ويحضـر اوكسيد الفناديوم VO بتسخين مسحوق الفناديوم مع V_2O_3 أو V_2O_5 عنـد درجة حرارة 1750 مئوية . وهو يتجزأ لا نسبياً عند تسخينه في الفراغ إلى V_2O_3 والفناديوم .

ويوجد ثنائي كلوريد الفناديوم VCl_2 بهيأة صفائح رقيقـة ذات لـون أخضر فاتح . وهو مادة غير متطايرة، يحضر بـإمرار تيـار مـن غـاز النايتروجين على VCl_3 في درجة حرارة 800 مئوية حيث يعاني المركـب الأخير تجزؤاً لانسبياً كما يلي :



$$2VCl_3 \longrightarrow VCl_4 + VCl_2$$

ويمكن تقطيـر المركـب المتطـاير VCl_4 مـن مـزيج المـادتين الناتجتين . المركـب VCl_2 عامـل مختـزل قـوي . فهـو يسـتطيع أن يختزل CO_2 كما يلي :



$$2VCl_2 + 2CO_2 \longrightarrow 2VOCl + VCl_4 + 2CO$$

ولقد حضر المركبان VBr_2 ,VI_2، الأول من اختزال VBr_3 والثاني من اختزال VI_3 .

ويكون الفناديوم بحالـة التأكسـد +2 معقـدات أنيونيـة ومعقـدات كاتأيونيـة . فالمعقـد الكاتـأيوني $[V(H_2O)_6]\ SO_4.\ H_2O$ يوجـد بهيـأة بلورات بنفسجية ، ويحصل عليه من أختزال محلـول V_2O_5 فـي حـامض الكبريتيك بواسطة الصوديوم أو ملغم الزنك .

والمعقد الانيوني $K_4\ [V(CN)_6].\ 3H_2O$ مركـب بلـوري أصـفر غامق يسهل أكسـدته بواسـطة الهـواء. يحضـر مـن إضـافة محلـول

سيانيد البوتاسيوم الي المحلول الذي يحدث عليه بأختزال خلات الفنـــاديوم (III) بواسطة ملغم البوتاسيوم . ويمكن ترسيب بلـــورات المركـــب النـــاتج بإضافة الكحول إلى مزيج التفاعل .

طائفـــــة الكـــــروم :-

وهى الطائفة VIA وتشمل عناصر الكروم والموليبدنيوم والتنجستن . تحتوي اغلفة تكافئها على ستة الكترونات تشغل $(n-1)d^5 ns^1$ ماعدا التنجستن الذي يتخذ التركيب الالكتروني $(n-1)d^4ns^2$ لغلاف تكافئه. وهذه العناصـــر تشكل المجموعة الرابعة للسلاسل الانتقالية القصيرة . يبين الجـــدول التـــالي بعض خصائص هذه الفلزات .

نستخلص من هذا الجدول الملاحظات الآتية :

1- يختلف الكروم عن بقيـــة فلـــزات طائفتـــه نيكونيـــة حـــالتي التأكســـد +2 و +3 وأن حالة التأكسد +2 للكروم ذات قـــدرة اختزاليـــة عاليـــة جـــداً .

2- بغـــض النظـــر عـــن التركيـــب الالكترونـــي المختلـــف لعنصـــري W, Mo فـــأن نصـــفي قطريهمـــا الايـــونيين متســـاويان تقريبـــاً . وبـــذلك يكـــون لهـــذين العنصـــرين بعـــض الصـــفات الفيزيائيـــة والكيميائية المشتركة ..

3- تعـــد درجـــات انصـــهار هـــذه العناصـــر وخاصـــة التنجســـتن أعلـــى مـــن درجـــات انصـــهار بقيـــة العناصـــر الانتقاليـــة فـــي كـــل سلســـة .

بعض خصائص طائفة الكروم

الخصائـــــص	Cr	Mo	W
الكثافة (غم/ سم^3)	7.2	10.2	19.1
درجة الأنصهار م°(°C)	1830	2600	3400
درجة الغليان م°(°C)	2300	4800	6000
نصف القطر الأيوني M^{6+} (A°)	0.52	0.62	0.65
نصف القطر الأيوني M^{4+} (A°)	0.55	0.68	0.68
نصف القطر التساهمي (A°)	1.172	1.291	1.299
طاقة التأين (ev)			
الأول	6.764	7.131	7.98
الثاني	16.49	15.72	
الثالث	31		
الرابع	50	6.38	
الخامس	73	13..895	
السادس		24.2	
جهد التأكسد (ev) للتفاعلات			
$Cr \rightarrow Cr^{2+} + 2e$	0.91		
$M \rightarrow M^{3+} + 3e$	0.74	0.2	0.11
$2Cr + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 12e$	0.295		
$Mo + 4H_2O \rightarrow H_2MoO_4 + 6H^+ + 6e$		0.0	
$W + 2H_2O \rightarrow WO_2 + 4H^+ + 4e$			0.12
$W + 3H_2O \rightarrow WO + 6H^+ + 6e$			0.09

4- حالة التأكسد +6 للكروم ذات قدرة تاكسيدية عالية أما بالنسبة لعنصري Mo و W فهي مستقرة جداً . وحالتا التأكسد +2 , +3 للكروم حالات تأكسده أهمية .

على ضوء حالة التأكسد +6 القصوى لعناصر هذه الطائفة، تعد الاوكسيدات MO_3 ذات صفات حامضية تامة ولا توجد مركبات كاتأيونية تحتوي على هذة الفلزات بحالة التأكسد هذه .

تميل هذه الفلزات وبخاصة W,Mo لتكوين مركبات بوليمرية لحالة التأكسد +6 . إن حالتى التأكسد +4 , +5 للكروم اقل شهرة من بقية حالات التأكسد .

وعلى ضوء حالتي التأكسد +2 , +3 للكروم تعد الأوكسيدات المشتقة من الحالة الأولى ذات صفات قاعدية تامة والأوكسيدات المشتقة من الحالة الثانية ذات صفات أمفوتيرية . يستطيع الكروم في هاتين الحالتين ان يكون مركبات متميئة بسيطة .

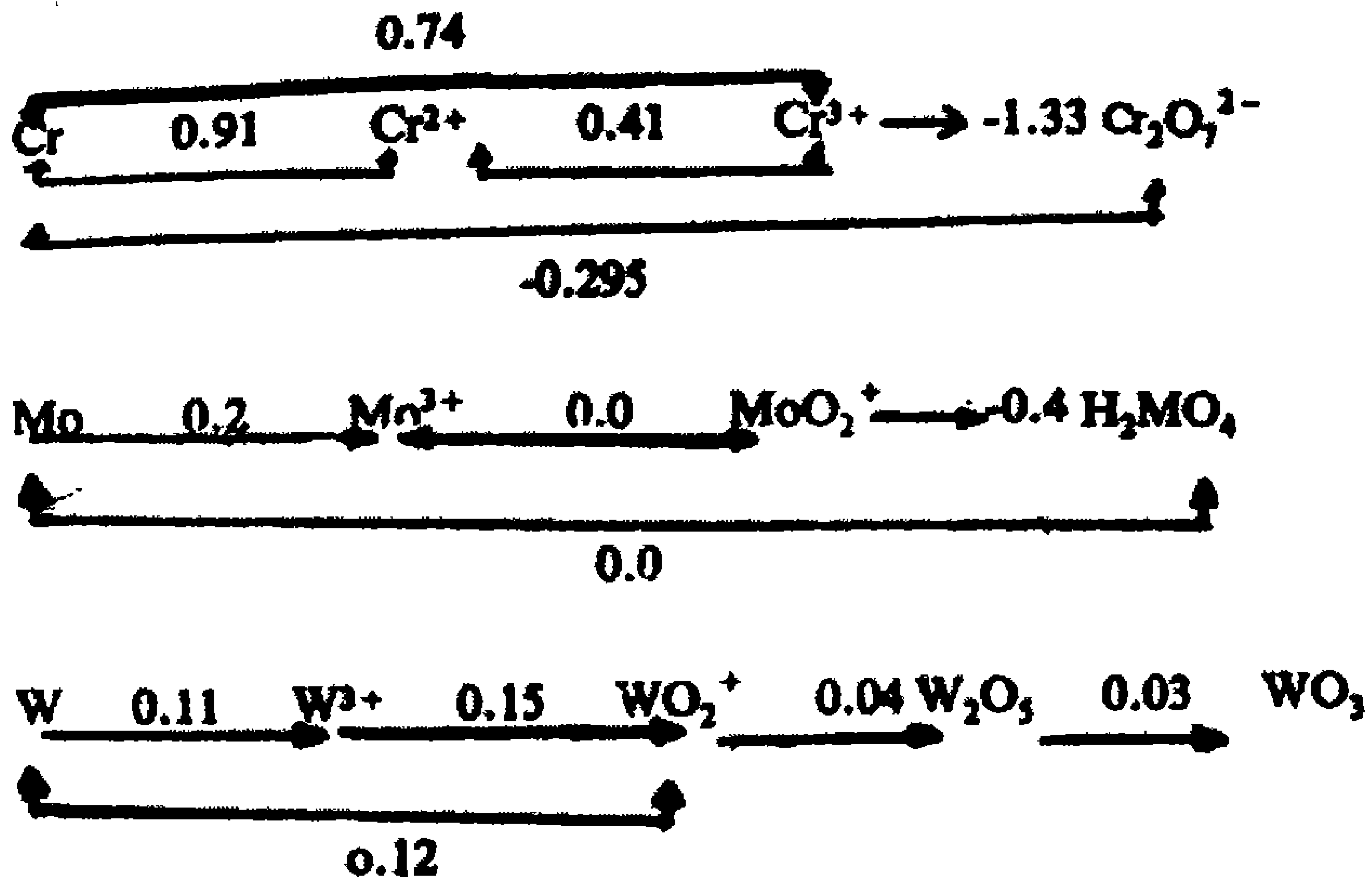
ونجد في حالة التأكسد +2 يعد الكروم عاملاً مختزلاً قوياً في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي . وفي حالة التاكسد +3 تعد مركبات الكروم في الوسط الحامض هي الأكثر استقراراً . ويستطيع الكروم من خلالها ان يكون مركبات معقدة مستقرة كاتأيونية وأنيونية .

كما إن حالات التأكسد الأخرى لعنصري Mo و W تشمل , +2, +3 , +4 , +5 ولا يكون هذان العنصران بحالات التاكسد هذه مركبات كاتأيونية بسيطة بأستثناء الأيون $Mo(H2O)_6^{3+}$.

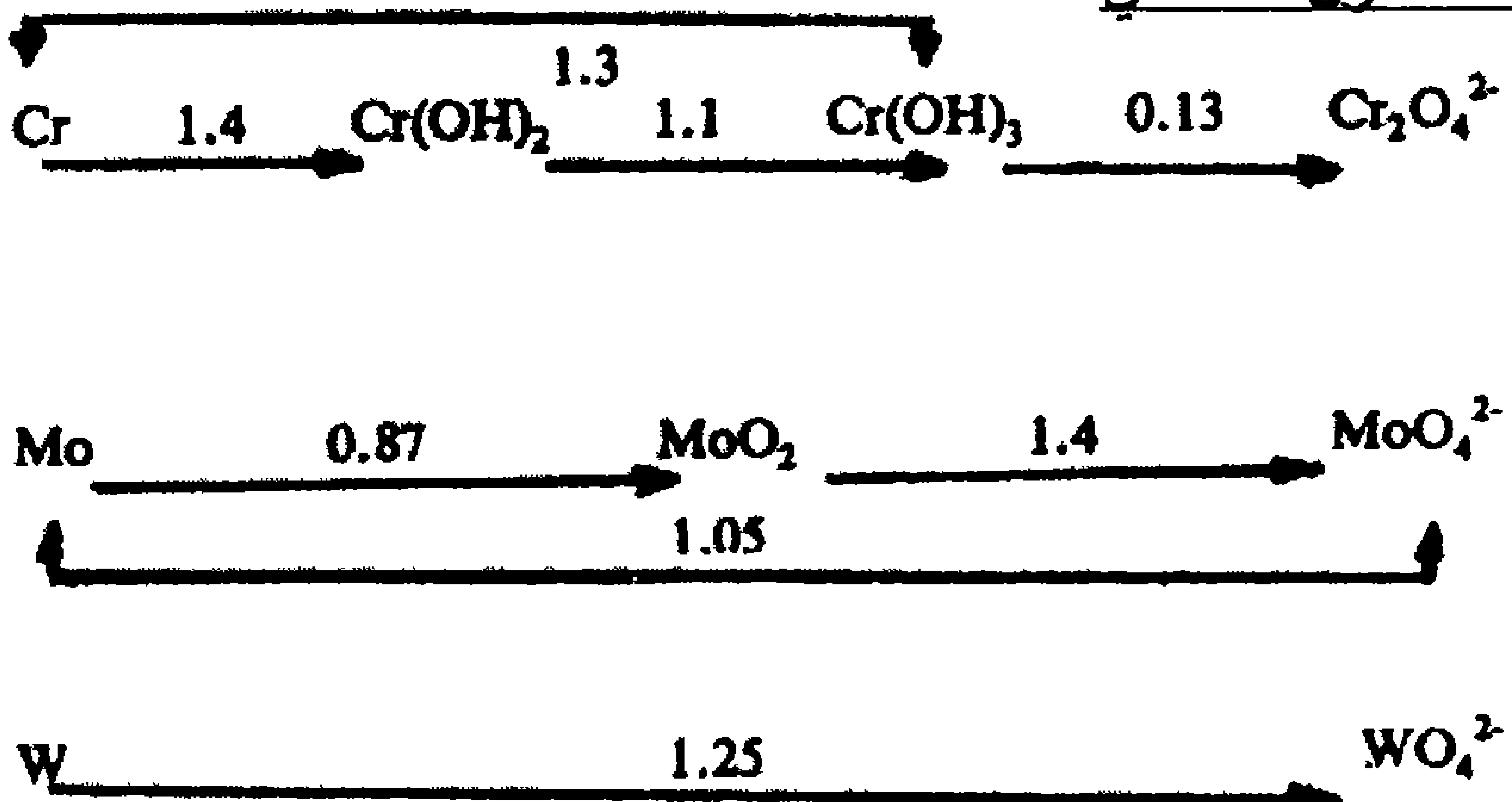
مخطط حالات التأكسد :-

نلخص فيما يلي العلاقات بين حالات التأكسد لهذه الفلزات في المحلولين الحامضي والقاعدي .

أ – المحلول الحامضي



ب – المحلول القاعدي



يلاحظ أن Cr^{2+} عامل مختزل قوي في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي . فهو يتأكسد بسهولة في الهواء ويستطيع في ظروف معينة أن يختزل الماء محرراً الهيدروجين كما يستطيع أن يزيل الاوكسجين كلياً من مزيج غازي . ويلاحظ تأكسد Cr^{2+} إلى Cr^{3+} من خلال تبدل لون المحلول من اللون الأزرق إلى اللون البنفسجي .

والمعروف عن الكروم عند الدرجات الحرارية العادية انه يقاوم بشدة التفاعل مع كثير من المركبات، رغم أنه يذوب في حامض الهيدروكلوريك المخفف التأكسد لعمليتي تحوله غلى أيوني Cr^{2+} , Cr^{3+} .

ومعنى ذلك أن الخمول الذي يلاحظ يعزى إلى عامل حركي وليس إلى عامل ثرموداينميكي . فحالة التأكسد +6 الممثلة بأيون $Cr_2O_7^{2-}$ في المحلول الحامضي تجعل هذا الأيون عاملاً مؤكسداً قوياً يمكن أختزاله إلى حالة التأكسد +3، وجهد الاختزال في هذه الحالة يساوي **1.33** فولت .

وفي المحلول القاعدي كما يظهر من جهد التأكسد **(V0.13)** يمكن تحضير أملاح الأيون CrO_4^{2-} من املاح الأيون Cr^{3+} . ومن ملاحظة جهود التأكسد والاختزال يتضح أن حالة التأكسد +6 لعنصري **Mo** و **W** ، تمتلك قدرة تأكسيدية منخفضة جداً وأن أغلب مركبات هذين العنصرين توجد بحالة التأكسد هذه .

وإذا ما وضعنا أيون Cr^{3+} حسب تسلسل موقفه بين ايونات Co^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} ، نلاحظ أن الايونين Ti^{3+} , V^{3+} يعدان من العوامل المختزلة، والأيونات الثلاثة التي تلي Cr^{3+} في السلسلة تعد عوامل مؤكسدة .

والسبب في أن الأيونات الثلاث التي تلي Cr^{3+} من السلسلة تغير عوامل مؤكسدة وذلك لأن $V^{3+} (3d^2), Ti^{3+} (3d^1)$ يميلان لفقدان الالكترونات ليبلغا تركيب الغاز النادر، وأن $Co^{3+} (3d^6), Fe^{3+} (3d^5), Mn^{3+} (3d^4)$ تميل لأكتساب الالكترونات بغية اشباع أغلفة تكافئها .

ولكن الأيون Fe^{3+} يبدي هذا السلوك بصورة ضعيفة جداً بسبب ثبات غلافه نصف المشبع . وإذا ما أردنا التعليق عن أيون Cr^{3+} نقول بأنه يسلك سلوكاً يتوسط أيوني V^{3+} و Mn^{3+} ، ويمكن اعتباره أيضاً بأنه عامل مؤكسد أضعف من Fe^{3+} .

العناصـــــر :-

تبلغ نسب انتشارا فلزات هذه الطائفـة حسـب التسلسـل 1.8×10^{-2} و7.5×10^{-4}و $1\times10\%$. الكروم فلز أبيض صلب لماع . الخـام الرئيسـي للكروم يدعي كرومايت وصـيغته $FeCr_2O_4$ ويتخـذ تركيـب البينيـل . والموليبدنيوم فلز أبيض ويوجد في الطبيعة بخام يسمى موليبدينايت صـيغته MoS_2 ويوجـد التنجسـتن فـي خـام ولفرامايـت وهـو مـزيج مـن المركبين $MnWO_4, FeWO_4$.

الكروم غير فعال كيميائياً عند درجات الحرارة العادية ولكـن عنـد التسخين يتحد مع الهالوجينات والكبريت والكربون والنايتروجين . وهو قابل للذوبان في حامض الهيدروكلوريك المخفف وحامض النيتريك المخفف، غير أنه بفقد فعاليته في حامض النيتريك المركز .

والموليبدنيوم يتحد عند التسخين مع الهالوجينات بأستثناء اليـود ولا يتفاعل مع الأحماض المخففة بأستثناء حامض النيتريك . وحامض النيتريـك

المركز يفقده فعاليته الكيميائية . والتنجستن فلز أبيض لا يتأثر بالهواء عند درجات الحرارة الاعتيادية لكنه يتأكسد بالتسخين إلـــى الأوكســـيد WO^3 . يتفاعل مع الفلورومع الكلور ، ويتفاعل مع النيتروجين عند درجات حـــرارة تزيد عن **1500** مئوية . ولا يتأثر بالأحماض لكنه يذوب في منصهر نترات البوتاسيوم يفقد فعاليته الكيميائية عند تفاعله مع العوامل المؤكسدة .

كما إن هذه العناصر جميعاً تستطيع اســـتغلال الكترونـــات تكافئهـــا لغرض تكـــوين الـــروابط . وأغلبيـــة المركبـــات الناتجـــة ملونـــة وغيـــر متطايرة . وأغلب المركبات التي يكونها عنصراً **Mo** و **W** تخص حـــالتي التأكسد **5 , +6** .

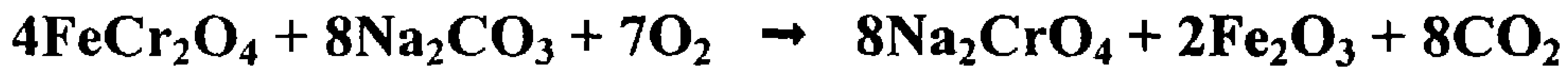
وهـــذه الفلـــزات جميعـــاً تكـــون مركبـــات لحالـــة التأكســـد **+2** . وهذه المركبات بوليمرية وغير متطايرة . لكـــن المركبـــات التـــي يكونهـــا الكروم مثل $CrCl_2$ ، بسيطة ولم يعرف تركيبها .

ويكون الكـــروم فـــي حالـــة التأكســـد **+3** مركبـــات ثيـــرة أمكـــن تشخيصها بصورة جيدة، وهى مركبات تتصـــف بعـــدم كونهـــا ذات قـــدرة تأكسدية أو أختزالية . والمركبات المماثلة التي يكونها **Mo** تتصف بكونهـــا ذات قدرة إختزالية . أما مركبات التنجستن فهى قليلاً جداً ولم يتم تشخيصها بصورة مقبولة .

ومـــن هـــذه الملاحظـــات نســـتنتج ان حالـــة التأكســـد **+3** هـــى المهمة جداً والأكثـــر اســـتقراراً فـــي عنصـــر الكـــروم دون العنصـــرين الأخرين . ولحالة التأكسد **+4** نحصـــل علـــى اســـتنتاج معـــاكس تمامـــاً، حيـــث إن مركبـــات **W , Mo** شخصـــت بصـــورة أفضـــل بكثيـــر مـــن مركبات الكروم .

والكروم هو واحد من العناصر المهمة جداً بسبب استعمالاته الصناعية الكثيرة كفلز، مثل استعماله كمادة واقية للفولاذ أو بهيأة فولاذ غير قابل للصدأ . يعزى استعماله كمادة واقية إلى فقدانه الفعالية الكيميائية عند معاملته بأحماض مؤكسدة أو احماض مركزة . أو كأيون موجب حالة التأكسد +6 في الاوكسيد CrO_3 وأيون $Cr_2O_7^{2-}$ ذي قدرة تأكسدية عالية .

ويحضر الكروم بهيأة سبيكة حديد – كروم ، وهي سبيكة تستعمل في صناعة الفولاذ المقاوم للصدأ، وذلك بأختزال خام $FeCr_2O_4$ بواسطة الكربون . وإذا ما أريد فصل الكروم عن الحديد ينبغي تحويل الخام إلى مركب كرومات قابل للذوبان ثنائي كرومات الصوديوم من ثم تحويل هنا المركب إلى الأوكسيد (Cr_2O_3)، والآخر يختزل هذا الأوكسيد بواسطة الالنيوم للحصول على فلز الكروم . وهذه العمليات نلخصها بالمعادلات الآتية :



$$4FeCr_2O_4 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \rightarrow 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

ثم يذاب الراسب وذلك بعد فصله بالماء وتجري عملية الترشيح، ثم يجعل المحلول حامضياً، وتجري عملية البلورة للحصول على ثنائي كرومات الصوديوم القابل للذوبان كما بالمعادلات الآتية :



$$Na_2Cr_2O_7 + 2C \longrightarrow Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO$$



$$Cr_2O_3 + 2Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2Cr$$

ويحصل على الكروم في الأغراض التحليلية أيضاً وذلك بترسيبه من محلول لحامض الكروميك أو كبريتات الكروميك بأستعمال حامض

الكبريتيك . ويعد خام MoS_2 مصدراً رئيسياً للحصول علـــى الموليبـــدنيوم الذي يستعمل لاغراض تجارية وصناعية .

يحضر هذا الفلز بتحويل الخام غلى ثلاثي الأوكســـيد MoO_2 ، ثـــم اختزال هذا الأوكسيد بواسطة الالمنيوم أو الهيدروجين أو الكربون عند درجة حرارة عالية .



$$MoS_2 \xrightarrow{O_2} MoO_3 \xrightarrow{\text{اختزال}} Mo$$

ويحضر التنجستن من أختزال خام $FeWO_4$ بواسطة الالمنيوم



$$3FeWO_4 + 8Al \longrightarrow 3W + 4Al_2O_3$$

مركبـــــات حالـــة التأكســـــد +6 :-

الأوكسيـــــدات :

يحصل على أوكسيد CrO_3 بمثابة راسب أحمر بــراق وذلـــك مـــن تفاعل حامض الكبريتيك المركز مع محلول مركز أمـــا لثنـــائي كرومـــات الصوديوم أو ثنائي كرومات البوتاسيوم .

أما الأوكسيد المماثل لكل من عنصري W, Mo فيحصل عليه مـــن أكسدة العنصر أو أحد مركباته بواســـطة الاوكســـجين . الأوكســـيد CrO_3 بخلاف الاوكسيدين المماثلين لعنصري W, Mo يتصف بكونه غير مســـتقر حرارياً، فهو يبدأ بفقدان اوكسجينه إذا ما ســـخن إلـــى أعلـــى مـــن درجـــة أنصهاره ، ويحصل تجزؤه على مراحل كما يلي :



$$CrO_3 \longrightarrow Cr_3O_8 \longrightarrow Cr_2O_5 \longrightarrow CrO_5 \longrightarrow Cr_2O_3$$

وهذا الأوكسيد جيد الذوبان في الماء بخلاف أوكســـيدي العنصـــرين الأخرين، وهو عامل مؤكسد قوي جداً وذوبانه في الماء يؤدي إلـــى تكـــوين

محلول احمر يحتوي على حامض الكروميك H_2CrO_4 وحـــامض ثنـــائي كروميك $H_2Cr_2O_7$ وهما من الأحماض القوية .

كما يحصل على أمـــلاح الكرومـــات $Cr_2O_4^{2-}$ بأضـــافة القواعـــد، وتحميض الكرومات يؤدي غلى الحصول على أملاح ثنائي كرومات :

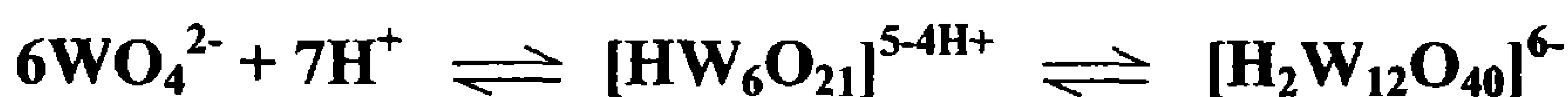


$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons CrO_7^{2-} + H_2O$$

وأملاح ثنائي كرومات فلزات الصوديوم والبوتاســيوم والمغنيســوم والكلسيوم والباريوم جيدة الذوبان بالماء . ومن المعادلة السابقة يمكن ترسيب الكرومات من محاليل ثنائي كرومات المحمضة قليلاً وذلك أيونـــات تعطـــي كرومات غير قابلة للذوبان وثنائي كرومات قابلة للذوبان .

وتعرف أيضاً أملاح ثلاثي كرومات MoO_4^{2-} من الأوكسيد MoO_3 في المحاليل القاعدية القلويـــة . وبأزديـــاد حامضـــية محلـــول الموليبـــدات يـــزداد الميـــل لتكـــوين أنيونـــات بوليمريـــة مثـــل البارامولبيـــدات ذات الصبغة M_4^I[Mo8O26] .

وتعرف أملاح مماثلة للتنجستن تحضر بأزديـــاد حامضـــية أيونـــات التنجستنات WO_4^{2-} .



$$6WO_4^{2-} + 7H^+ \rightleftharpoons [HW_6O_{21}]^{5-4H+} \rightleftharpoons [H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$$

الهاليـــــــدات :

نجد إن سداسي الهاليـــدات معروفـــة لعنصـــر الكـــروم، غيـــر إن الموليبدنيوم يكون سداسي فلوريد فقـــط، فـــي حـــين أن التنجســـتن يكـــون سداسي الهاليدات بأستثناء سداسي الايوديد .

وتحضر سداسي الهاليــدات جميعــاً بالأتحــاد المباشــر، وأمكــن أيضاً الحصول على سداسي فلوريد التنجستن من تفاعل فلوريــد الأنتمــون SbF_3 وسداسي كلوريد التنجستن، ويحضر المركــب الخيــر مــن كلــورة الأوكسيد WO_3 .

وتتصــف سداســي فلوريــدات بفعاليتهــا العاليــة، فهــى تهــاجم أغلــب الفلــزات عنــد درجــة الحــرارة العاديــة محولــة إياهــا إلــى فلوريدات . وتتفاعل بشــدة مــع المــاء مكونــة الأوكســي فلوريــدات أو ثلاثي أوكسيدات المتميئة .

ويختلف سداسي فلوريد الموليبدنيوم عن سداسي فلوريــد التنجســتن ونجد ان الأخير يتفاعل عن طريق تبادل الهالوجين مع كلوريدات متطــايرة، مثل خماسي كلوريد الانتمون، معطياً سداسي كلوريد، أما سداســي فلوريــد الموليبدنيوم فيؤدي إلى أعطاء خماسي الكلوريد .

ويعد سداسي كلوريد وسداسي بروميد التنجستن أقل استقراراً حرارياً من سداسي الفلوريد، فسداسي الكلوريد يتحلل قلــيلاً عنــد درجــة غليانــه، وسداسي البروميد على درجة من الثبات حتى تدفئته عند بحيث لا يمكن تقدير كثافته البخارية .

<u>الأوكســــي هاليــــدات :</u>

تكون هذه العناصر وهى في أعلى حالات تأكسدها مركبات أوكســي هاليدية بسيطة، وهى ذات خصائص جزيئية . والمركباتت التي أمكن فصلها تشــمل CrO_2X_2, MoO_2X_2, WO_2X_2, $MoOX_4$, WOX_4 . لا يشــترك اليود في تكوين هذه المركبات . يطلق على المركبات الخاصة بالكروم إســم مركبات الكروميل .

ونحصل على كروميل فلوريد CrO_2F_2 بشكل بلورات بنفسجية من التفاعل الحاصل بين أوكسيد CrO_3 وفلوريد الهيدروجين كما يلي :



$$CrO_3 + 3HF \longrightarrow CrO_2F_2 + H_2O$$

ويعد مركب كروميل فلوريد مادة مؤكسدة قوية جداً . وهـو أكثـر فعالية MoO_2F_2 . كروميل كلوريد سائل ذو لون أحمر غامق يتكون بحصيلة جيدة من تفاعل ثنائي كرومات الصوديوم أو أوكسيد الكروم (IV) مع حامض الهيدروكلوريك في محيط حامض الكبريتيك المركز كما يلي :



$$NaCr_2O_7 + 6HCl \longrightarrow 2CrO_2Cl_2 + 2NaCl + 3H_2O$$



$$CrO_3 + 2HCl \longrightarrow CrO_2Cl_2 + H_2O$$

وتحضر مركبات المولبيدنيوم والتنجستن المماثلة وكـذلك WO_2Br_2 بواسطة الاتحاد المباشر للهالوجين مع ثنائي الأوكسيد عند درجات حراريـة عالية. ونحصل على WOX_4 ممتزجاً مع المركب WO_2X_2 الأقل تطـايراً منه، وبذا يمكن فصلهما بواسطة التقطير .

ويعد كروميل كلوريد أكثر تطـايراً وأكثـر فعاليـة مـن مثيليـه مركبي المولبيدنيوم والتنجستن . وعلاوة على ذلـك هـو عامـل مؤكسـد أقوى منهما . ويتجزأ كروميل كلوريد ومولبيدنيل كلوريد بواسـطة المـاء كمـا يلـي :



$$CrO_2Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2CrO_4 + 2HCl$$

في حين أن مركبي تنجستنيل كلوريد و تنجستنيل البروميد يتجزءان ببطئ فقط . ونجد أن هذه المركبات كروميل كلوريد والمركبات المماثلة تتخذ في حالتها البخارية شكلاً رباعي السطوح منحرفاً .

ويتكون أوكسي رباعي هاليدات (MOX_4) من قبل **W, Mo**، فللعنصر الأول أمكن تشخيص المركب $MoOF_4$، بينما للعنصر الثاني أمكن تشخيص جميع الأوكسي هاليدات المماثلة بأستثناء الأوكسي أيوديد . تحضر مركبات أوكسي رباعي فلوريد WOF_4, $MoOF_4$ بواسطة التحلل المائي الجزئي لمركبات سداسي فلوريدات .

ويعرف لهذه العناصر عدد من معقدات أوكسي هاليدات . فبالنسبة للكروم توجد فقط المعقدات ذات الصيغة $M[CrO_3X]$. وعلى وجه التحديد أمكن تحضير +6 . يرجع أيضاً أمكانية تكوين مركبي البرومو والايودو . يتخذ الأيون السالب $[CrO_3F]^-$ شكلاً رباعي السطوح .

ولعنصري **W, Mo** حضرت مركبات أوكسي فلورو فقط، وهي لعنصر **Mo** تتخذ الصيغ $M_2[MoO_3F_2]$ و $M_3[WoO_2F_5]$, $M_2[MoO_2F_4]$ والأيون $[MoO_2F_4]^{2-}$ ذو شكل ثماني السطوح . وبالنسبة لعنصر **W** تتخذ هذه المركبات الصيغ $M_3[WO_3F_3]$, $M_2[WO_2F_4]$, $M[WO_2F_3(H_2O)]$ ، ومركبات الصيغة الأولى هي الأكثر شيوعاً .

مركبات حالة التأكسد +5 :

إن حالة التأكسد هذه غير شائعة لعنصر الكروم . ومع ذلك يعرف له عدد من المركبات . أن تكوين الوكسيد Cr_2O_5 هو مرحلة وسيطة من مراحل تجزؤ الأوكسيد CrO_3 . ويحضر CrF_5 بحصيلة بسيطة من تفاعل الفلور مع مزيج يتألف بنسبة مولية ثلاثة إلى واحد من كلوريد البوتاسيوم وثلاثي كلوريد الكروم .

كمـــا أمكـــن تحضـــير المركـــب $KCrOF_4$ و $AgCrOF_4$ من تفاعل ثلاثـــي فلوريـــد البـــروم مـــع مـــزيج يحتـــوي علـــى كلوريـــد فلزي وأوكسيد CrO_3 . ولقـــد تـــم تحضـــير مركبـــات أوكســـي كلـــورو وصـــيغها $M_2(CrOCl_5)$ $M [CrOCl_4], (M = K,Rb , CS , NH^{4+})$ وذلـــك مـــن اختـــزال الأوكســـيد CrO_3 بواســـطة محلـــول حـــامض الهيدروكلوريك المركز جداً بوجود كلوريد فلـــزي وعنـــد درجـــة حـــرارة الصفر المئوي .

ويعرف لعنصري W, Mo أنواع متعددة من المركبـــات، وأكثرهـــا مركبات أنيونية . ومن بين المركبات البسيطة أمكـــن تشـــخيص الأوكســـيد Mo_2O_5 . ويعرف هاليد بسيط واحد وهو $MoCl_5$ الذي يحضـــر بالأتحـــاد والمباشر عند درجة حرارية عالية .

وهذا المركب ذو ثبات حرارية تصل إلى حوالي **350** درجة مئوية . ولـــه فـــي الحالـــة البخاريـــة شـــكل ثنـــائي الهـــرم المثلثـــي، وهـــو يتفاعل بشدة مع المـــاء، يســـلك كحـــامض لـــويس باتحـــاده مـــع الايثـــر مكونـــاً $MoCl_5 . 2(C_2H_5)_2O$، وعنـــد تســـخين $(MoCl_5)$ يتحـــول إلى MoO_2Cl_2 .

ولعنصر التنجســتن أمكـــن تحضـــير WBr_5, WCl_5، الأول مـــن التجزؤ الحراري للهاليد WCl_6، والثاني بواسطة الأتحاد المباشر عند درجة حرارية عالية وهذان الهاليدات قابلان للذوبان في عدد من المذيبات العضوية ويسهل تحللها مائياً .

ويعرف لعنصري W, Mo معقدات كثيرة . وأشهر هذه المعقـــدات هى معقدات الأوكسي هاليدية ومعقدات السيانيد . وصـــيغ هـــذه المركبـــات

تشـــــمل M2[MoOF5] وكـــــذلك مركبـــــات متعـــــددة النــــواة $M_5[Mo_3O_3F_{14}]$ $M_3[Mo(CN)_8]$, $H_3W(CN)_8$.

مركبـــات حالـــة التأكســـد +4 :-

لقد حضر عدد قليل جداً من هذه المركبات لعنصر الكروم، فالمركب CrF_4 هو الناتج الرئيسي للتفاعل الحاصل بين الفلور وثلاثي كلوريد الكروم، وهذا المركب يتجــزأ مباشــرة فــي المـــاء . وقـــد تـــم أيضـــاً تحضـــير المركب K_2CrF_6 وتم في محاليل قاعدية تحضير مركبـــات الكـــروم فـــي حالة التأكسد +4 كما يلي :



$$Ba[Cr(OH)_6]_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow 2Ba_2CrO_4 + 6H_2O + H_2$$



$$BaCrOH_4 + Cr_2O_3 + 5Ba(OH)_2 \longrightarrow 3Ba_2CrO_4 + H_2O$$

ولقد حضر عدد من المركبات البسيطة الآنيونية لعنصري W, Mo .

ونجد ان المركبات البسيطة تشمل رباعي الهاليدات وثنائي الأوكسيد. ومن بين رباعي الهاليدات الممكنة التي حضرت لعنصر Mo هـــو ربـــاعي الكلوريد فقط، ولعنصر W مركب رباعي الكلوريد ومركب رباعي الايوديد .

وجميع هذه الهاليدات تتحلل مائياً . مركبات التنجستن غير متطـــايرة وعند تسخين رباعي الكلوريد يتجزأ لانسبياً إلى خماسي الكلوريـــد وثنـــائي الكلوريد، ومركب رباعي أيوديد ذو استقرار حراري .

ورباعي كلوريد الموليبدنيوم مركب متطاير وعند تسخينه يتجزأ إلى خماسي كلوريد وثلاثي كلوريد، تحضر رباعي الهاليدات من سداسي الكلوريد اما بالاختزال بواسطة الهيدروجين بالنسبة للمركب WI_4، تحت الضغط .

ويعرف لعنصري W, Mo عدد قليل من المعقدات لحالة التأكسد +4 . وفي أغلب هذه المركبات تتخذ الذرة المركزية عدد التناسق 6 كما في $K_2[W(OH)Cl_5]$, $K_2[Mo(SCN)_6]$.
يكون هذان العنصران سلسلتين من مركبات السيانيد وهما :


$M_4[WO_2(CN)_4]$, $M_4[MoO_2(CN)_4]$, $M_4[W(CN)_8]$, $M_4[Mo(CN)_8]$

مركبات حالة التأكسد +3 :-

هنالك فرقان رئيسيان في كيمياء الكروم بحالة التاكسد +3 مقارنة بكيمياء عنصري W, Mo لنفس حالة التأكسد :

1 – توجد كاتأيونات بسيطة للكروم ولكن ليس لعنصر W ولحد ما ليس لعنصر Mo .

2 – الكروم بحالة التأكسد +3 مستقر نحو التأكسد في المحلول الحامضي، بينما عنصرا Mo و W بهذه

الحالة التأكسدية يتحولان بسهولة إلى حالة التأكسد +6 . إن حالة التأكسد +3 ليست على الدوام متشابهة لعنصري W, Mo .

فالموليبدنيوم يستطيع ان يكون مركبات بسيطة مثل ثلاثي الهاليدات وبعض المركبات المعقدة لكن التنجستن معروف بهيأة أملاح للحامض $H_3W_2Cl_9$.

أن الميزة الرئيسية لعنصر الكروم في حالة التأكسد +3 تتمثل في ميله الشديد لتكوين مركبات معقدة، وهي ميزة يشاطرها بها عنصر الكوبلت (III) والبلاتين (IV) فقط . وعلى الرغم من أن أغلب مركبات الكروم (III) معقدة، إلا أنه يكون أيضاً عدداً كبيراً من المركبات البسيطة .

يتكون اوكسيد الكروم Cr_2O_3 من التجزؤ الحراري لثنائي كرومات الامونيوم ذي الأوكسيد المتميئ $Cr_2O_3 . xH_2O$. يذوب هذا الأوكسيد في محاليل الاحماض أو القواعد القوية . ويعطي في المحاليل الحامضية القوية أملاح الأيون $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. ويعطي في المحاليل القاعدية القوية أملاح الأيون $[Cr(OH)_4]^-$.

وجميع ثلاثي هاليدات الكروم معروفة بأستثناء ثلاثي أيوديد الكروم . تحضر هذه الهاليدات بالطرق التقليدية التي تشمل تفاعل الهالوجين مع Cr_2O_3 . بوجود الكربون، أو بالأتحاد المباشر . وهذه الهاليدات مركبات ملونة وقليلة التطاير . ثلاثي كلوريد وثلاثي بروميد الكروم مركبات غير أيونية .

يوجد المركب $CrCl_3.6H_2O$ بثلاث صيغ أيسومرية ويوجد أيسومران للمركب $CrBr_3. 6H_2O$ وهما $[Cr(H_2O)_6]Br_3$ ولونه بنفسجي، $[Cr(H_2O)_4Br_2]Br$ ولونه أخضر .

والمركبات البسيطة التي يكونها الموليبدنيوم هى الهاليدات والأوكسي هاليدات فقط . ومن بين الهاليدات أمكن الحصول على ثلاثي كلوريد وثلاثي بسروميد الموليبدنيوم، الأول من أختزال خماسي الكلوريد بواسطة الهيدروجين، والثاني بواسطة الأتحاد المباشر .

وهذان الهاليدان خاملان نحو الماء وأغلب المذيبات العضوية، غير أنهما يكونان مركبات إضافة مع البيريدين مثل المركب $MoBr_3. 3py$. وثلاثي الكلوريد عند التسخين الشديد يتجزأ إلى ثنائي ورباعي الكلوريد . ومن الأوكسي هاليدات تعرف للموليبدنيوم مركبات صيغتها $MoOX.4H_2O$.

ومن المركبات المعقدة التي يكونها الموليبدنيوم في حالة التأكسد +3 هـــى معقداتـــه مـــع الفلـــور $M[MoF_4.\ H_2O]$ ومـــع الثايوســـيانات $M_3[Mo(SCN)_6]$ ومـــع الســـيانيد $K_4[Mo(CN)_7.H_2O]$، وجميـــع هـــذه المركبات المعقدة عوامل مختزلة .

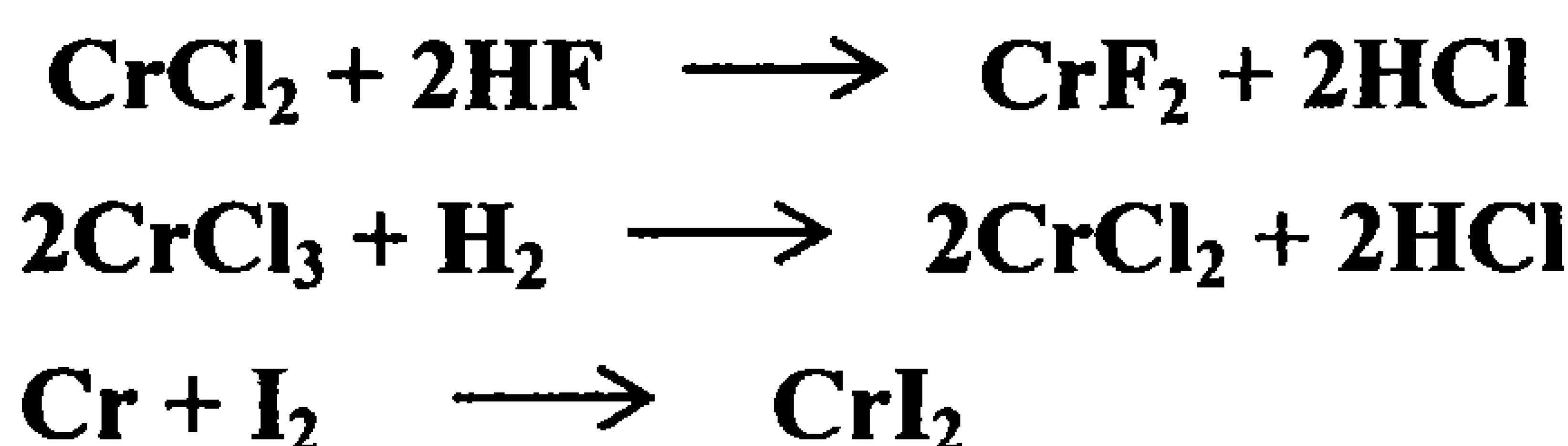
مركبـــات حالـــة التأكســـد +2 :-

يلاحظ في حالة التأكسد +2 نفس الظروف التي ذكرناها عن كيميـــاء الكروم بحالـــة التأكســـد +3 مقارنـــة بكيميـــاء عنصـــري W, Mo لـــنفس حالة التأكسد . إذ يعرف للكروم في حالة التأكسد +2 عدد مـــن المركبـــات البسيطة والمعقدة .

غير أن أغلب هذه المركبات من العوامل المختزلة في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي . ولا توجد مركبات بســـيطة للموليبـــدنيوم والتنجســـتن بأستثناء مركبات ثنائي هاليدات المعقدة .

وعند أختزال أيون Cr^{3+} وهو في الأيون $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ بواســـطة التحليل الكهربائي وبواسطة الزنك والحوامض المخففة يحصل على محاليل تحتوي علة أيون Cr^{2+} .

ومن هذه المحاليل أمكن فصل مركبات مثل $CrCl_2.\ 4H_2O,\ 5H_2O$ $Cr(C_2H_3O_2)_2,\ CrSO_4$. وتحضر ثنائي الهاليدات اللامائية بعـــدة طـــرق نذكر منها :



$$CrCl_2 + 2HF \longrightarrow CrF_2 + 2HCl$$

$$2CrCl_3 + H_2 \longrightarrow 2CrCl_2 + 2HCl$$

$$Cr + I_2 \longrightarrow CrI_2$$

ونظراً لكون أيون Cr^{2+} عاملاً مختزلاً قوياً في كــلا المحلــولين الحامضي والقاعدي نتوقع أن يكون ميله لتكوين مركبــات معقــدة مســتقرة أقل بكثير من ميل Cr^{3+} . وأهم مركبات Cr^{2+} المعقدة التي درســت هــي هي التي يكونها مع الأمونيــا حيــث لــوحظ إن المركــب $CrCl_2$ يمكــن أن تستوعب في كرة التناسق جزيئات من الأمونيــا تتــراوح مــا بــين 6 جزيئات إلى جزيئتين .

ومن المركبات الأخرى نذكر معقداتــه مــع أثيلــين ثنــائي امــين والبيريدين ، ومعقدات الثايوسيانات $Na_4[Cr(SCN)_6]$ ومعقــدات الســيانيد $K_4[Cr(CN)_6]$. معقداته مع الأمونيا وأثيلين ثنائي أمين وأيون الثايوسيانات تعد من ذرات المدار الخارجي $sp^3 d^2$ ، وفيها يحتوي الكروم علــى أربعــة ألكترونات منفردة في مدارات d الداخلية (3d) .

غيــر إن معقــده مــع الســيانيد مــن المعقــدات ذات المــدار الداخلي $d^2 sp^3$ وفيه يحتوي الكروم على ألكترونين منفردين فقط في مدارات 3d . وهذه المعقدات على درجات ثبات مختلفة في الهواء وفــي المحاليــل المائية . إن معقداته مع الهايدرازين مستقرة وهي تتخــذ الصــيغ $CrCl_2 . 2N_2H_4$ و $CrI_2 . 2N_2H_4$ وتتصف بعدم قابليتها للذوبان في الماء ومســتقرة نحو الأوكسجين الجوي .

طائفــــة المنجنيـــــز :

وهي الطائفة (VII)A وتشمل عناصر المنجنيز والتكنيتيوم والرينيوم . تحتوي أغلفة تكافئها على سبعة ألكترونات تشــغل $(n-1)d^5\ ns^2$. وهــذه العناصر تشكل المجموعة الخامسة للسلاسل الإنتقالية القصيرة . العنصــر الأول والعنصر الأخير من هذه الطائفة يوجدان في الطبيعة .

ويبين الجدول التالي بعض صفات هذه العناصر :

بعض خصائص طائفة المجنيز

Mn	Tc	Re	الخصائص
7.21	11.5	20.9	الكثافة (غم/ سم^3)
1247	2150	3150	درجة الأنصهار (م°)
2030	-	-	درجة الغليان (م°)
0.46	-	-	نصف القطر الأيوني M^{7+} (A°)
0.80	-	-	نصف القطر الأيوني M^{2+} (A°)
1.26	1.36	1.37	نصف القطر التساهمي (A°)
			طاقة التأين (ev)
7.43	7.28	7.87	الأول
15.46	14.26	-	الثاني
			جهد التأكسد (ev) للتفاعلات
1.18	-	-	$Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2e$
-0.79	-0.47	-0.34	$M + 4H_2O \rightarrow MO_4^- + 7e$

إن كثافة هذه الفلزات طبيعية بالنسبة لموقعها في الجدول الـــدوري . ودرجة إنصهار عنصري Re, Tc عالية وإن كثافة العنصر الأخير لا تعلوها إلا درجة انصهار التنجسين . تختلف كيمياء المنجنيز عن كيمياء عنصـــري Re, Tc ، وإن هذا الاختلاف هو أكثر وضوحاً من الاختلاف بين العنصـــر الأول والعنصرين الثاني والثالث في الطائفتين VI A, VA .

ونجد أن أعلى حالة تأكسد يتم بلوغها في هذه الطائفة هـــي حالـــة التأكسد +7 وفي هذه الحالة يعد المنجنيز عاملاً مؤكســداً قويــاً فــي كـلا المحلولين الحامضي والقاعدي . أما عنصري **Re, Tc** في هذه الحالة فهمـا أكثر استقراراً . كما إن الأكاسيد M_2O_2 التي تقترن بهذه الحالة تكــون ذات صفات حامضية تامة .

تبدي عناصر هذه الطائفة حــالات تأكســد متعــددة أخــرى وهــو أمر متوقع بين طوائف العناصر الإنتقالية . ونجد إن حالة التأكســد الأقــل تعد مستقرة في العنصر الأول ويقل اســتقرارها فــي العنصــرين الثــاني والثالث ، كما إن الميل لتكوين المركبات البســيطة لحالـــة التأكســد الأقــل يكون أكبر ما يمكن لدى العنصر الأول ويتناقض هــذا الميــل للعنصــرين الثاني والثالث .

<u>العناصـــــر :</u>

المنجنيز عنصــر منتشــر فــي الطبيعــة ويشــكل **0.085%** مــن قشرة الأرض . والتكنيتيــوم لا يوجــد فــي الطبيعــة وهــو عنصــر ذو نشاط إشعاعي (يشع جسيمات £) . أما الرينيوم فهو نادر الوجود ويوجـد في قشرة الأرض بكمية تصل إلى حوالي $1\times10^{-7}\%$.

وأهــم خامــات المنجنيــز هــو البايرولوســايت (MnO_2) الــذي يحصل على الفلز منه بواسطة الإختزال بالألمنيوم . وهذا التفاعــل باعــث شديد للحرارة بحيث أن الأوكســيد MnO_2 يتحــول إلــى Mn_3O_4 الــذي يختزل بعد ذلك بواسطة الألمنيوم .

ويوجد التكنيتيوم بكمية تصل إلى حوالي 6% من نواتج إنشطار اليورانيوم −235 . وأهم مصدر للرينيوم هو خام موليبدينايت الذي يحتوي على كمية من الرينيوم تبلغ حوالي 2×10^{-3}% . والمنجنيز عنصر فعال ويستطيع إزاحة الهيدروجين من محاليل مخففة من احماض قوية غير مؤكسدة ، ويتحول إلى حالة التأكسد +2



$$Mn \longrightarrow Mn^{2+} + 2e \qquad E^{\circ} = 1.18\ V$$

كما يكون المنجنيز محلولاً يحتوي على أيون Mn^{2+} عند تفاعله مع حامض النيتريك المركز أو حامض الكبريتيك . يؤدي إتحاده مع الأوكسجين عند درجات حرارية عالية إلى تكوين الأوكسيد Mn_3O_4 وهو أكسيد يتألف من Mn_2O_3, MnO كما أن إتحاده بالكبريت يعطي MnS .

وإتحاده مع الكلور يعطي $MnCl_2$ ومع الفلور يعطي مزيجاً من MnF_2 و MnF_3 . وعند درجة حرارة 1200 مئوية يتفاعل المنجنيز بشدة مع النيتروجين مكوناً نتريد المنجنيز Mn_3N_2 . ويتكون كربيد المنجنيز بالإتحاد المباشر عند تسخين العنصرين معاً .

والتكنيتيوم والرينيوم يتشابهان في سلوكهما الكيميائي . ولا يتأثر كل منهما بحامض الهيدروكلوريك ، غير أنهما يذوبان بسهولة في حامض النيتريك مكونين حالة التأكسد +7($HReO_4$, $HTeO_4$) يؤدي حرقهما في الهواء إلى تكوين الأوكسيد M_2O_4 .

ويؤدي تفاعل الرينيوم مع وفر من الفلور والكلور إلى تكوين الهاليدات المتطايرة ReF_6, $ReCl_5$ على التوالي . وإتحاده مع البروم يعطي $ReBr_3$. كما يؤدي صهر الرينيوم مع الكبريت إلى تكوين الكبريتيد ReS_2 . والرينيوم خامل نحو الهيدروجين والنيتروجين .

مركبــات التأكســد +7 :-

المركبــات المعروفــة لهــذه العناصــر فــي حالــة التأكســد +7 هي أوكسيداتها M_2O_7 ومركبات مشتقة منها . ومــن الملاحــظ إن هــذه العناصر لا تعطي مركبات هاليدية غير إن الرينيوم والمنجنيز يكونان أوكسي هاليدات . يحضر أوكسيد Mn_2O_7 من التفاعل الحاصــل بــين برمنغنــات البوتاسيوم وحامض الكبريتيك المركز .



$$2KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O .$$

والأوكسيد المماثل لكل من عنصري Re و Tc يحضر من تســخين العنصر المعني مع الأوكسجين ، وهي طريقة لا تستعمل لتحضير Mn_2O_7 لأن هذا الأوكسيد غير مستقر حرارياً .

فهو يبدأ بخسارة الأوكسجين عند درجة حرارة الصــفر المئــوي ، في حين أن أوكسيدي Re , Tc المماثلين . يمكن أن يتساميا دون أن يخســرا أوكسجينهما . وجميع أوكسيدات هذه العناصر تذوب بسهولة في الماء مكونة محاليل حامضية قوية .

وتوجــد هــذه العناصــر فــي الأيــون الســالب لأمــلاح تســمى برمنجنــات MnO_4^- وبرتكنــات TcO_4^- وبرينــات ReO_4^- . وتحضــر البرمنجنات من أكسدة أوكسيد المنجنيز أو ثاني أوكسيد المنجنيز .



$$MnO_2 + 4OH^- \longrightarrow MnO_4^- + 2H_2O + 3e$$

إن وسط التفاعل يجب أن يكون قاعدياً معتدلاً لأن زيــادة القاعديــة تؤدي إلى أكسدة أيون المنجنات MnO_4^{2-} . وتحضر البرينات مــع معاملــة محلول أوكسيده Re_2O_7 الحامضي .

ويشكل جذر البرمنجنات الأيون السالب لبعض العناصر وخاصة القلوية منها ، ولونها بنفسجي غامق . تتناقص قابلية ذوبانها في الماء بإزدياد حجم الفلز القلوي ، وهكذا نرى برمنجنات الليثيوم وكذلك برمنجنات الصوديوم جيدتي الذوبان جداً في الماء .

والخاصية المميزة لأيون البرمنجنات MnO_4^- هو قدرته التأكسدية العالية في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي . ففي المحلول الحامضي تتحول إلى أملاح للأيون Mn^{2+} وفي المحلول القاعدي تتحول إلى MnO_2 ، وفي المحلول القاعدي القوي جداً تتحول إلى أيونات المنجنات MnO_4^{2-} .

ويلاحظ أن برينات الفلزات القلوية تشبه البرمنجنات في تسلسل قابلية ذوبانها في الماء ، غير أنها ذات قدرة تأكسدية أقل من البرمنجنات . بحيث يمكن أعتبارها مستقرة في المحلول القاعدي .

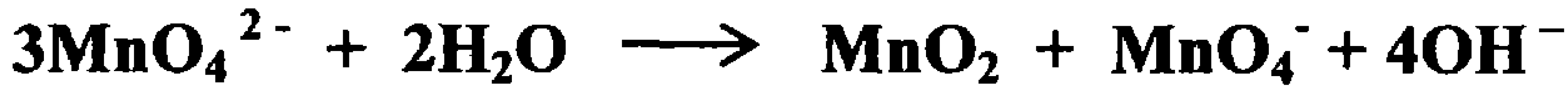
ولا تكون هذه العناصر مركبات تحتوي على أيون الهاليد فقط غير أن المنجنيز والرينيوم يكونان المركبات الأوكسوهاليدية MnO_3F, ReO_2F_3, ReO_3Cl, ReO_3 Br . يتكون المركب MnO_3F عند معادلة المنجنيز مع نترات البوتاسيوم في مذيب فلوريد الهيدروجين .

كذلك يتكون من تفاعل فلوريد الهيدروجين مع برمنجنات البوتاسيوم . وهذا المركب بحالة غاز وعديم الثبات . وتحضر أوكسي فلوريدات الرينيوم من تفاعل Re_2O_7 أو برينات البوتاسيوم مع الفلور المخفف بالنيتروجين .

مركبات حالة التأكسد +6 :-

أوكسيد المنجنيز MnO_3 بحد ذاته ليس له وجود ، غير أن الأملاح المشتقة منه معروفة بصورة جيدة . تعرف هذه الأملاح باسم منجنات وصيغتها M_2MnO_4 . وتحضر بصهر مزيج من الأوكسيد MnO_2 وكمية زائدة من قلوي بوجود عامل مؤكسد مثل نترات البوتاسيوم أو أوكسجين الجو .

وهي مركبات ذات لون أخضر غامق وتكون مستقرة فقط عندما توجد في محلول قاعدي ، إذ تتجزأ في المحلول الحامضي أو المتعادل كما يلي :



$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + MnO_4^- + 4OH^-$$

ونجد أن أوكسيد الرينيوم ReO_3 معروف ، وقد حضر بمثابة مادة حمراء من إختزال Re_2O_7 مع فلز الرينيوم ، وهو خامل نحو الماء ونحو حامض الهيدروكلوريك ونحو القواعد المخففة . يتأكسد بواسطة حامض النيتريك إلى حامض بررينيك . والرينات $Re_2O_4^{2-}$ أملاح تماثل المنجنات ، وهي أملاح خضراء ، وقد حضرت ولكن لم يتسن فصلها بحالة نقية لأنها ذات ميل شديد للتجزؤ .

والهاليد الوحيد المعروف لهذه الفلزات هو ReF_6 . يحصل على هذا الهاليد بمثابة غاز عديم اللون من تفاعل الرينيوم مع الفلور عند درجة حرارة 125 مئوية . وهو مركب على درجة كبيرة من عدم الثبات ويستعمل كمادة مفلورة للمركبات العضوية ، ويتجزأ مباشرة بواسطة الماء .

ويعــــرف للرينيـــوم ثلاثـــة أوكســـي هاليـــدات وهـــي $ReOF_4$, ReO_2F_2 , $ReOCl_4$ ولا يعــــرف للمنجنيـــز مركبـــات مماثلة . وتحضر الأوكسي فلوريدات من التفاعل الحاصـل بـين الرينيـوم ومزيج من الفلور والأوكسجين بين درجتـي حـرارة 125-300 مئويـة . ويحضر الأوكسي كلوريد من تسخين مزيج من خماسـي وثلاثـي كلوريـد الرينيوم في الأوكسجين إلى درجة حرارة 150 مئوية .

مركبـات حالـة التأكسـد +5 :-

لـم تعـرف حالـة التأكسـد +5 للمنجنيـز إلا حـديثاً . وتتمثـل بأيون منجنات (V) وهو MnO_4^{3-} . وطـرق التحضـير التـي أحـداها تشبه طريقة تحضير المنجنات (VI) لكنهـا تختلـف فـي نسـب المـواد التفاعلة ، تشمل :

(أ) إختزال محلول البرمنجنات القاعدي بواسطة أيون الأيوديد .

(ب) أكسدة مركبات Mn^{2+} بواسطة نترات البوتاسيوم في منصهر قاعدي .

(ج) الأكسدة الجوية لمزيج منصهر يتألف من ثنـائي أوكسـيد المنجنيـز وهيدروكسيد فلزي .

(د) التفاعل بين أيون البرمنجنات وهيدروكسيد فلزي ، أما في محلول مائي أو بالحالة اللامائية عند درجة حرارة عالية .

(هـ) التفاعل بين أيون المنجنات (VI) وهيدروكسيد فلزي مناسـب عنـد درجات حرارة عالية .

ومن المركبات التي حضـرت كملـح للصـوديوم هـو المركـب $Na_3MnO_4 \cdot 10H_2O$. وكملح لامائي للبوتاسيوم $K_3[MnO_4]$ والمركـب

الأخير ذو استقرار حراري يصل إلى درجة حرارة 1000 مئوية . وهـذا المركب ذو لون أزرق غامق قابل للذوبان في القلويات المركزة .

والمركب $ReCl_5$ هو المركب الهاليدي الوحيد الذي أمكن تحضيره لعناصر هذه الطائفة . وهو يحضر بالإتحاد المباشر ويتسامى هذا المركب في الفراغ ، وعند تسخينه مع النيتروجين يتجزأ إلى الكلور وثلاثي كلوريد الرينيوم . يحترق في الهواء مكوناً $ReOCl_4, ReO_3Cl$.

<u>مركبات حالة التأكسد +4 :-</u>

حالة التأكسد +4 معروفة جيداً لعنصري Mn و Re ، وهذه الحالة أقل شهرة لعنصر Tc وتعرف له مركبات قليلة فقط . الأوكسيد MO_2 معروف للعناصر الثلاثة . فالأوكسيد MnO_2 ذو الانتشار الواسع في الطبيعة ، الذي يشكل الخام الرئيسي للمنجنيز ، يحضر بهيئة لامائية من حرق نترات المنجنيز .

والأوكسيد TcO_2 يحضر بهيئة مائية من إختزال محلول برتكنات المائي بواسطة الزنك وحامض الهيدروكلوريك . ويحضر بهيئة لامائية من التجزؤ الحراري لمركب برتكنات الأمونيوم .

ويحصل على $ReO_2 . 2H_2O$ بإختزال محلول برينات بواسطة التحلل الكهربائي ، أو يحضر من إختزال Re_2O_7 بواسطة الهيدروجين عند درجة حرارة 300 مئوية ، وهذه الطريقة تعطي الأوكسيد بهيئة لامائية .

ويستطيع المنجنيز في حالة التأكسد +4 أن يكون معقدات هاليدية مع الفلور والكلور صيغها $M_2[MnX_6]$ وخاصة مع الفلزات القلوية .

يحصل على معقدات سداسي فلورو من تفاعـل حـامض الهيـدروفلوريك المركز مع منجنات IV أو منجنات VI .

والتفاعل مع منجنات VI يعطي للبرمجنات إضافة إلى معقد سداسي فلورو . يتكون بوتاسيوم سداسي كلورو منجنات IV من تفاعل البرمجنـات مع حامض الهيدروكلوريك كما يلي :



$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow K_2[MnCl_6] + MnCl_2 + 4Cl_2 + 8H_2O$$

ونجد إن رباعي الهاليد الوحيد الذي تم تحضيره لعناصر هذه الطائفة هو ReF_4 . وهو يحضر من إختزال سداسي فلوريـد الرينيـوم بواسـطة الهيدروجين عند درجة حرارة 200 مئوية . كما إن رباعي فلوريد الرينيـوم قابل للذوبان في الماء حيث يتجزأ فيه مكوناً ReO_2 .

ويكون الرينيوم المعقد $[ReCl_6]^{2-}$ وذلك من تفاعل ReO_2 وحامض الهيدروكلوريك . كما يكون الرينيوم المعقدين $[ReBr_6]^{2-}$, $[ReI_6]^{2-}$ همـا مركبان مستقران لا يستطيع أن يكونهما المنجنيز ، وتلك شهادة على ثبـات حالة التأكسد +4 لعنصر الرينيوم مقارنة بالمنجنيز .

<u>**مركبات حالة التأكسد +3 :-**</u>

وهـي حالـة ذات ثبـات نسـبة أقـل لكـل مـن Mn و Re ، ولـم تحضـر لعنصـر Tc مركبـات فـي هـذه الحالـة . ويحضـر الأوكسيد Mn_2O_5 من حرق Mn_2O_3 في الهواء عنـد درجـات حراريـة تقع بين 530 إلى 940 مئويـة ، وإذا زادت درجـة الحـرارة عـن هـذا الحد يتكون الأوكسيد Mn_3O_4 .

والأوكسيد Mn_2O_3 ذو صفات قاعدية تامـــة ، وإن معاملتـــه مـــع الأحماض يؤدي إلى تكوين مركبات المنجنيز لحالة التأكسد +3 غير المستقرة التي لها ميل كبير للتجزؤ اللانسبي إلى حالتي التأكســد +2 , +4 . وعــلاوة على ذلك ، أن حالة التأكسد +3 يسهل إختزالها



$$Mn^{3+} + e \longrightarrow Mn^{2+} \qquad E^\circ = 1.51\ V$$

ولم يتسن إلا فصل القليل من المركبات البسيطة للمنجنيز في حالـــة التأكسد +3 ، ومن هـــذه المركبـــات المركـــب $MnF_3.\ 2H_2O$. يحضـــر هذا الفلور بهيئة لامائية مـــن تفاعـــل أيـــون البرمنجنـــات وأحـــد أمـــلاح المجنيز (II) وحامض الهيدروفلوريك .



$$MnO_4^- + 4Mn^{2+} + 15HF \longrightarrow 5MnF_3 + 4H_2O + 7H^+$$

وفي أغلبية مركباته ، يوجد Mn^{3+} بهيئة معقدات أنيونيـــة ، ومـــن أمثلتها $M_3[Mn(CN)_6]$, $M_3[Mn(C_2O_4)_3]$, M_2MnCl_5, M_2MnF_5 .

ويعـــرف للرينيـــوم المركبـــات $ReBr_3$, $ReCl_3$. يحضـــر الأول من إختزال $ReCl_5$ مع فلز الرينيوم عنـــد درجـــة حـــرارة 500 مئويـــة ، ويحضر الثاني مـــن التفاعـــل الحاصـــل بـــين Re_2O_7 المـــائي وحـــامض الهيدروبروميك أو يحضر بواسطة الإتحاد المباشر .

<u>مركبات حالة التأكسد +2 :-</u>

نجد أن عناك اختلاف واضح في حالة التأكسد +2 بـــين المنجنيـــز والرينيوم . فبينما تعد هـــذه الحالـــة هـــي الأكثـــر اســـتقراراً للمنجنيـــز ، إلا أن الرينيوم في هذه الحالة عديم الاستقرار للغايـــة ولـــم تعـــرف لـــه إلا مركبات قليلة جداً .

إضافة إلى وجود $Mn(OH)_2$, MnO في الطبيعة ، يحضر MnO من إختزال MnO_2 بواسطة الهيدروجين أو أول أوكسيد الكربون . ويحضر $Mn(OH)_2$ كراسب أبيض عند إضافة قاعدة قوية إلى أحد أملاح المنجنيز (II) .

ويعرف للمنجنيز في حالة التأكسد +2 عدد كبير من الأملاح البسيطة . وأغلب هذه الأملاح ذات لون وردي ، وهي ذات قابلية عالية للذوبان في الماء بإستثناء أملاح الفوسفات والكربونات والأوكزالات والكبريتيد .

والأملاح القابلة للذوبان في الماء تتبلور في المحلول بهيئة بلورات مائية ، مثل $MnSO_4$ الذي يمكن الحصول عليه متحداً مع 1,2,4,5,7 جزيئة من الماء التبلور وذلك أعتماداً على ظروف التبلور ، و $MnClO_4$ الذي يمكن أن يحصل عليه متحداً مع 6 أو 4 جزيئة من ماء التبلور .

ولقد حضر للمنجنيز أعداداً كثيرة من المعقدات مثل $M_4[Mn(CN)_6]$, $M_4[Mn(SCN)_6]$, $M[MnCl_3]$, $M_4[MnCl_6]$. تتصف هذه المعقدات بسهولة تحللها المائي . ويكون المنجنيز معقدات متعادلة مع البيريدين صيغتها $MnCl_2(Py)_2$.

الطائفة الثامنة – ثلاثية 3d :

وتتألف الطائفة الثامنة للجدول الدوري من تسعة عناصر تترتب بواقع ثلاثة عناصر في كل سلسلة من السلاسل الإنتقالية القصيرة . وهذه العناصر في السلسلة الأولى تشمل Ni, Co, Fe ، وفي السلسلة

الثانية Pd, Rh, Ru ، وفي السلسلة الثالثة Pt, Ir, Os ، يمكن ترتيب هذه العناصر حسب تسلسلها في السلاسل الإنتقالية كما في الجدول التالي :

Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

وفي هذا الجزء من الجدول الدوري يلاحظ بصورة واضحة تشابه في السلوك الكيميائي بين العناصر المرتبة بصورة أفقية . ومن نتيجة هذا التشابه يحصل أيضاً تشابه بين العناصر المرتبة بصورة عمودية . ويطلق على العناصر الأفقية الثلاثة الأولى اسم ثلاثية 3d وفقاً لغلاف تكافئها .

ونظراً للتشابه في السلوك الكيميائي لهذه العناصر ، يفضل بعض الكيميائيين دراستها معاً . ويطلق على العناصر الستة الأخيرة اسم عناصر البلاتين لأنها تماثل البلاتين في كثير من خصائصه النبيلة ، ولهذا السبب يفضل بعض الكيميائيين دراسة كيمياء عناصر البلاتين بصورة مجمعة .

طائفة ثلاثية – 3d :

يحتوي غلاف التكافؤ لعناصر هذه الثلاثية إبتداءاً من الحديد على 10,9,8 ألكترونات على التوالي ، والتركيب الألكتروني بنفس التسلسل هو $3d^6 4s^2$ للحديد و $3d^7 4s^2$ للكوبلت ، و $3d^8 4s^2$ النيكل . يبين الجدول التالي بعض خصائص هذه العناصر :

بعض خصائص عناصر ثلاثية – 3d

الخصائص	Fe	Co	Ni
الكثافة (جم/ سم^3)	7.86	8.83	9.80
درجة الانصهار (°C)	1528	1490	1452
درجة الغليان (°C)	2735	3100	2840
نصف القطر الأيوني (A°)			
M^{2+}	0.76	0.74	0.73
M^{3+}	0.64	0.63	-
نصف القطر التساهمي (A°)	1.165	1.157	1.149
طاقة التأين للألكترون الأول (ev)	7.83	7.8	7.61
جهد التأكسد للتفاعل			
$M \rightarrow M^{2+} + 2e$	0.277	0.277	0.250

ويتضح من هذا الجدول أن هذه العناصر تتشابه كثيراً في تسلسل قيم درجات إنصهارها ودرجات غليانها وكثافاتها . كما تتشابه هذه العناصر في حجم الأيون M^{2+} وتتشابه إلى حد ما في نصف القطر التساهمي . ويلاحظ إن طاقة التأين الأول تقع ضمن المدى الاعتيادي لطاقة تأين العناصر الإنتقالية .

وحالات التأكسد الشائعة هي +2 , +3 لفلزي الحديد والكوبلت و +2 للنيكل . ومن حالات التأكسد الأخرى التي تم التحقق منها + 6, + 5, + 4,O للحديد و + 4, + 1,O للكوبلت ، و + 4, + 3, + 1,O للنيكل . كما توجد حالة تأكسد أخرى سالبة لعنصري الحديد والكوبلت .

العناصـــــر :-

يشكل الحديــد 4.75% مــن قشــرة الأرض ، وهــو مــن بــين العناصر الأخرى يعد العنصر الثاني بعد الألمنيوم مــن حيــث الإنتشــار . أما الكوبلت والنيكل فهما أقل إنتشــاراً وتبلــغ نســبة إنتشــارهما $4.10^{-3}\%$ و $1\times10^{-2}\%$ على التوالي .

وأهــم خامــات الحديــد هــي هيماتايــت (Fe_2O_3) وليمونايــت ($Fe_2O_3.H_2O$) . وماغنيتايــــــت (Fe_3O_4) وســـــــيدرايت ($FeCO_3$) . وأهم خامات الكوبلت هــي ســمالتايت ($CoAs_2$) وكوبالتايــت ($CoAsS$) . والمصدر الرئيسي للنيكل هما خاما بنتلاندايت ($NiS.\ 2FeS$) وغارنيرايــت هو خام يحتوي على سليكات المغنيسيوم والنيكل بتراكيب مختلفة . ويحضر الحديد النقي كيميائياً بعدة طرق ومنها :

1- بواسطة التجزؤ الحراري للمركب $Fe(CO)_5$.
2- إختزال أوكسيد الحديديك بواسطة الهيدروجين .
3- بواسطة الترسيب الكاثودي من محاليل تحتوي على أملاح الحديــدوز هذا إضافة إلى الطرق الأخرى المستعملة فــي تعدينــه علــى نطــاق تجاري وصناعي .

وتتلخص صعوبة تحضير الكوبلت النقي كيميائيــاً بصــعوبة فصــله عن العناصر التي يوجد منها وخاصة النيكل . وفي أغلب طرق الفصل يزال الكوبلت عن بقية العناصر الموجودة معه بهيئة أوكسيد ، الذي يــؤول إلــى الكوبلت بواسطة إختزاله مع الكربون عند درجات حرارية عالية .

أما طريقة تعدين النيكل فتعتمــد علــى طبيعــة الخــام المســتعمل والطريقــة الشــائعة لفصــله تتضــمن الحصــول عليــه بهيئــة مركــب

الكربونيل $[Ni(CO)_4]$ المتطاير ، وهذا بدوره يؤول إلى النيكل النقي بواسطة التجزؤ الحراري عند درجة حرارة 200 مئوية .

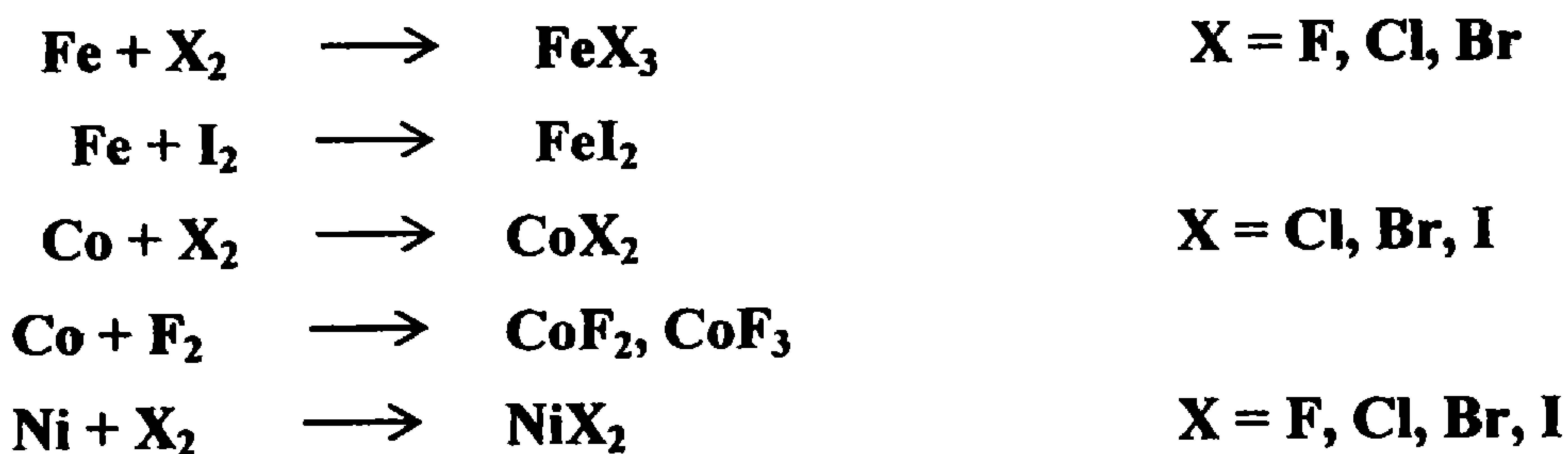
وتتصف هذه العناصر الثلاثة بكونها عناصر فعالة ، فهي تحرر الهيدروجين بتفاعلها مع أحماض غير مؤكسدة مثل حامض الهيدروكلوريك وتتحول إلى أملاح لحالة التأكسد +2 . وتزداد صعوبة حصول هذه التفاعلات أبتداءاً من الحديد إلى النيكل ، كما يتضح ذلك من ملاحظة جهود التأكسد من الجدول السابق .

وهذه العناصر تفقد فعاليتها الكيميائية عند تفاعلها مع عوامل مؤكسدة قوية مثل حامض النيتريك المركز وأيون ثنائي كرومات وبيروكسيد الهيدروجين ، وذلك بسبب إكتساء سطح الفلز بطبقة من أوكسيده تحول دون تفاعل بقية الفلز مع العامل المؤكسد .

كما إن حامض النيتريك المخفف يحول الحديد إلى حالتي التأكسد +2 , +3 . ويحول الكوبلت والنيكل إلى حالة التأكسد +2 . الحديد يتأثر بالهواء الرطب ويكتسي بطبقة من الصدأ أي أوكسيد الحديديك المائي ، أما الكوبلت والنيكل فلا يتأثران بالهواء الرطب .

وتعد هذه الفلزات فعالة أيضاً عند درجات الحرارة العالية . فعند درجة حرارة 500 مئوية يتحول الحديد إلى الأوكسيد Fe_3O_4 . وعند درجات حرارية أعلى يتحول إلى الأوكسيد Fe_2O_3 .

أما الكوبلت والنيكل فيتحولان إلى الأوكسيدين NiO, Co_3O_4 على التوالي . وبتسخين هذه العناصر مع الكبريت تعطي الكبريتيد MS . وتفاعلها مع الهالوجينات يؤدي إلى مركبات هاليدية لحالتي التأكسد +2 , +3 كما يلي :



$$Fe + X_2 \longrightarrow FeX_3 \qquad X = F, Cl, Br$$
$$Fe + I_2 \longrightarrow FeI_2$$
$$Co + X_2 \longrightarrow CoX_2 \qquad X = Cl, Br, I$$
$$Co + F_2 \longrightarrow CoF_2, CoF_3$$
$$Ni + X_2 \longrightarrow NiX_2 \qquad X = F, Cl, Br, I$$

تتحد هذه العناصر مع أول أوكسيد الكربون عند درجات حرارية عالية وتحت الضغط وتؤدي إلى المركبات الآتية على التوالي $Fe(CO)_5$ و $Co_2(CO)_8$ و $Ni(CO)_4$.

مركبات حالة التأكسد +6 :-

وهي أعلى حالة تأكسد لعناصر هذه الثلاثية . تعد الحديدات (VI) (VI) المركبات الممثلة الوحيدة لحالة التأكسد +6 . وهي مركبات تحتوي على أيون FeO_4^{2-} . يحضر المركب K_2FeO_4 من معاملة محلول عالق لهيدروكسيد الحديديك في محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المركز مع الكلور .

والمركب K_2FeO يماثل من الناحية التركيبية المركبات K_2XO_4 حيث X قد تمثل إحدى ذرات Cr, Mo أو Se, S . يعد المحلول المائي لأيون FeO_4^{2-} عاملاً مؤكسداً قوياً ، فهو في المحلول الحامضي يؤدي إلى تحرير الأوكسجين كما يلي :



$$4FeO_4^{2-} + 2OH^- \longrightarrow 4Fe^{3+} + 3O_2 + 10H_2O$$

وكما ذكرنا سابقاً حول التماثل التركيبي لأيونات XO_4^{2-} فالشكل العام لأيون FeO_4^{2-} ، كما للأيونات المماثلة ، هو رباعي السطوح ، وأن أيون FeO_4^{2-} ذو صفات بارامغناطيسية تتفق مع وجود ألكترونين

منفـردين فــي مــدارات 3d . هــذا ولــم تعــرف لعنصــري Ni, Co مركبات لحالة التأكسد +6 .

مركبــات حالــة التأكســد +5 :-

ولقد تم معرفة حالة التأكسد +5 لمركبات الحديد حديثاً . فلقد حضــر المركب K_3FeO_4 بحصيلة وزنية من تفاعل فوق أوكسيد البوتاســيوم KO_2 مع أوكسيد الحديدوز عند درجة حرارة 450 مئوية . ولقد أمكن التأكد مــن تركيب الأيون FeO_4^{3-} بواسطة حيود الأشعة السينية وبواســطة القياســات المغناطيسية .

وهذه القياسات المغناطسيسة أشارت إلى بارامغناطيسية لهذا الأيــون تتفق مع وجود ثلاثة ألكترونات منفردة في مدارات 3d . يتجزأ هذا الأيــون في المحلول المائي إلى الحديدات (VI) وأوكسيد الحديــديك . ثــم تحضــير المركب $KCoO_3$ من تفاعل فــوق أوكســيد البوتاســيوم KO_2 وأوكســيد الكوبلتوز عند درجة حرارة 300 مئوية واستعمال ضغط للأوكسجين مقداره 50 ضغطاً جوياً .

مركبات حالة التأكسد +4 :

يستطيع الكوبلت والنيكل أن يكونا الأوكسيدين NiO_2, CoO_2 بهيئــة مائية ولا يعرف للحديد مركب مماثل . إن الأوكسيدين NiO_2, CoO_2 مــن العوامل المؤكسدة القوية جداً . يحصل علــى CoO_2 مــن أكســدة أمــلاح الكوبلتوز بواسطة اليود المذاب في محلول قاعدي مركز .

ويحضر NiO_2 بتأثير عامل مؤكسد قوي مثل الكلــور علــى ملــح للنيكل في محلول قاعدي ، وعلــى ذكــر الخصــائص التأكســدية العاليــة

لهذه الأكاسيد يستطيع NiO_2 أن يحول أملاح النجنيز (II) إلى البرمنجنات وذلك في المحلول الحامضي .

ويعـــرف للحديـــد مركبـــات الحديـــدات (IV) (IV) $BaFeO_3$ والأورثوحديـــدات (IV) (IV) Sr_2FeO_4 ، كمـــا يعـــرف للكوبلـــت مركب الأورثوكوبالتات (IV) Ba_2CoO_4 . وتتصف هذه المركبات عمومـــاً يتجزئها في الماء ، ويـــذيب المركـــب $SrFeO_4$ فـــي الاحمـــاض محـــرراً الأوكسجين ومكوناً مركب الحديد (III) .

ويكـــون الحديـــد بحالـــة التأكســـد +4 معقـــدات كاتأيونيـــة قليلـــة مثل $[FeCl_2(diarsine)_2]^{2+}$, $[Fe(S_2(NR_2)_3]^+$ ، يســـتعمل الحديـــد فيهـــا المدارات الهجينة sp^3 d^2 . وهي معقدات ذات صفات بارامغناطيسية ينسجم مع وجود ألكترونين منفردين في مدارات 3d .

ولا يكون الكوبلت والنيكل معقدات مماثلة للمعقـــدات التـــي يكونهـــا الحديد ، غير أنه يعرف لهذين الفلـــزين مركبـــات ممتزجـــة مـــع فلـــزات أخرى مثل : $3K_2O\text{-}CoO_2.\ 9MoO_3.\ 6\ 1/2H_2O$

و $3BaO.\ NiO_2.\ 9MoO_3.\ 12H_2O$.

ويكـــون النيكـــل المعقـــد $K_2[NiF_6]$ وذلـــك مـــن فلـــورة مـــزيج يتـــألف بنســـبة موليـــة مقـــدارها 2 إلـــى 1 مـــن كلوريـــد البوتاسيوم وكلوريـــد النيكـــل $NiCl_2$ علـــى التـــوالي . ولقـــد ثبـــت بـــأن المركب $K_2[NiF_6]$ ذو صـــفات دايامغناطيســـية ، ممـــا يؤيـــد اســـتعمال النيكل المدارات الهجينة $d^2\ sp^3$.

مركبات حالة التأكسد +3 :

تكون هذه الفلزات أكاسيد M_2O_3 لكن الأوكسيد اللامائي الوحيد هو Fe_2O_3 . ويعرف للكوبلت إضافة إلى ذلك الأوكسيد Co_3O_4 الذي يحتوي على الكوبلت بحالتي التأكسد +2 , +3 $(CoO.Co_2O_3)$. يوجد أوكسيد الحديديك في خامي هيماتايت وليمونايت .

ويمكن الحصول عليه بواسطة التجزؤ الحراري ولنترات أو أوكزالات الحديديك . كما يمكن الحصول عليه من إزالة الماء من الأوكسيد $Fe_2O_3.\ H_2O$ ويوجد في الطبيعة الأوكسيد Fe_3O_4 في خام ماجنيتايت . وإذا ما سخن هذا الأوكسيد عند درجات حرارية تزيد عن 500 مئوية يحصل منه على أوكسيد الحديديك Fe_2O_3 .

وتعرف للحديد سلسلة متكاملة من ثلاثي هاليدات ويعرف للكوبلت ثلاثي فلوريد فقط ، ولم تعرف للنيكل مثل هذه المركبات . لم يسن فصل FeI_3 في حالة نقية لأنه عامل مختزل قوي ويتجزأ وفقاً للمعادلة الآتية :



$$2FeI_3 \rightleftharpoons 2FeI_2 + I_2$$

وتحضر ثلاثي هاليدات الحديد بالإتحاد المباشر ، أما ثلاثي فلوريدات الكوبلت فيحضر من تفاعل الفلور مع كلوريد الكوبلتوز . لثلاثي هاليدات الحديد في المحلول المائي تركيب بوليمري ، ولها أيضاً نفس التركيب البوليمري في الحالة البخارية فوق درجات غليانها .

وهذه الهاليدات في درجات الحرارة العادية مواد صلبة ذات ألوان مختلفة . ويعد ثلاثي فلوريد الحديد مادة غير متطايرة نسبياً وقليلة الذوبان في الماء . ومحلوله المائي ذو قابلية توصيل كهربائي قليلة مما يؤيد التركيب البوليمري Fe_2F_6 .

أما ثلاثي كلوريد وثلاثي بروميد الحديد فهما من المواد المتميعة . يذوب ثلاثي كلوريد الحديد في عدد من المذيبات العضوية ، وهو في درجات الحرارة التي تزيد عن 750 مئوية ويتخذ التركيب $FeCl_3$ وفي الدرجات الأولى يتخذ التركيب Fe_2Cl_6 .

وتتصف حالة التأكسد +3 للحديد بميل شديد لتكوين المعقدات الكاتأيونية والأيونية والمتعادلة ذات التركيب $sp^3\,d^2, d^2\,sp^3$ ، يتخذ الحديد في أغلب معقداته عدد التناسق 6 . وفي بعض آخر عدد التناسق 4 في المركبات ذات الشكل الرباعي السطوح .

وفي هذه المعقدات يميل الحديد المتناسق مع ليجاندات مختلفة ، وبخاصة مع السيانيد والهالوجينات وعبر ذرات أوكسجين كثير من الليجاندات . أما ميل الحديد للتناسق مع الأمونيا والأمينات الأخرى فقليل نسبياً ، إلا في الحالات التي تؤدي إلى تكوين حلقات كيليتية كالحلقات التي يكونها **EDTA** وفينانثرولين وبايبربديل .

وتقتصر المعقدات الكاتأيونية للحديد تقريباً على المعقدات التي يكونها مع ليجاندات واهبة عبر ذرات النيتروجين . تتمثل هذه بالمعقدات التي يكونها مع الأمونيا والبيريدين . وهي معقدات ذات ثبات قليل نسبيا . فالمعقد $[Fe(NH_3)_6]Cl_3$ يتجزأ مباشرة بواسطة الماء مخلفاً أوكسيد الحديديك المائي .

ولكن معقداته الكيليتية مع أورتوفينا نثرولين أو مع بابيربديل مثل : $[Fe(bipy)_3]^{3+}, [Fe(o\text{-}phen)_3]^{3+}$ فهي تتصف بثبات عالي نسبياً وبخاصية نحو التجزؤ في الماء أو نحو تفاعلات التعويض . وفي هذه المعقدات تستعمل المدارات الهجينة $d^2\,sp^3$.

والمعقدات الأنيونية للحديد بحالة التأكسد +3 كثيرة جداً ، يتمثل أغلبها بالتناسق مع أيون الهاليدات أو عبر ذرات الأوكسجين لليجاندات الواهبة . تحضر أغلب معقداته الهاليدية من تفاعل أيون الهاليد مع ثلاثي هاليد الحديد .

ومعقدات الفلورو المعروفة تشمل $(FeF_5H_2O)^{2-}$, $(FeF_6)^{3-}$ وهي معقدات ثمانية السطوح تركيبها $sp^3\ d^2$ وذات صفات بارامغناطيسية تتفق مع وجود خمسة ألكترونات منفردة في مدارات 3d . ومعقدات الكلورو تماثل معقدات الفلورو من حيث التركيب والخصائص المغناطيسية .

ومعقدات البرومو قليلة نسبياً وتتخذ الصيغة $M_2FeBr_5 . XH_2O$ وهي ثمانية السطوح أيضاً . ومن المعقدات الرباعية السطوح التي أمكن تحضيرها هي $(FeF_4)^-$, $(FeCl_4)^-$, $(FeBr_4)^-$.

يتناقص ثبات المعقدات الهاليدية نحو التجزؤ بإزدياد حجم أيون الهاليد. ولهذا السبب لا يمكن بلورة معقدات البرومو من الماء دون أن تتجزأ . المعقدات الأنيونية الناتجة عبر التناسق مع ذرات الأوكسجين تشمل المعقدات الناتجة باستعمال الأوكزالات والكربونات .

فمع أيون الأوكزالات تعرف المعقدات ذات الصيغ $[Fe(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ ، وهي معقدات ذات ثبات نسبية يزيد عن ثبات المعقدات المماثلة التي يكونها الحديد مع أيون الكربونات .

وتعد معقدات السيانيد $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_5H_2O]^{2-}$ خاملة على نحو خاص نحو تفاعلات التعويض . وفي معقدات السيانيد تستعمل المدارات الهجينة $d^2\ sp^3$ وهي معقدات بارامغناطيسية يتفق عزمها المغناطيسي مع وجود ألكترون منفرد واحد في مدارات 3d .

أما المعقدات غير الألكترونية فتشمل معقدات الحديد مع استيل اسيتون ومشتقاته ومع حامض الساليسيليك ومشتقاته . فمع استيل اسيتون تتخذ هذه المعقدات الصيغة $[Fe(acac)_3]$. تتصف هذه المعقدات بقابلية ذوبانها في بعض المذيبات العضوية ومقاومتها لتأثير الأحماض .

والكوبلت بحالة التأكسد +3 يكتسب استقراية كبيرة بتكوينه للمعقدات يتخذ في أغلب هذه المعقدات عدد التناسق 6 وفي البعض الآخر عدد التناسق 4 . وفي أغلب المعقدات ذات التناسق السداسي تستعمل المدارات الهجينة $d^2\,sp^3$ ، إلا في معقدات قليلة مثل $(COF_6)^{3-}$ فهو يستعمل المدارات الهجينة $sp^3\,d^2$.

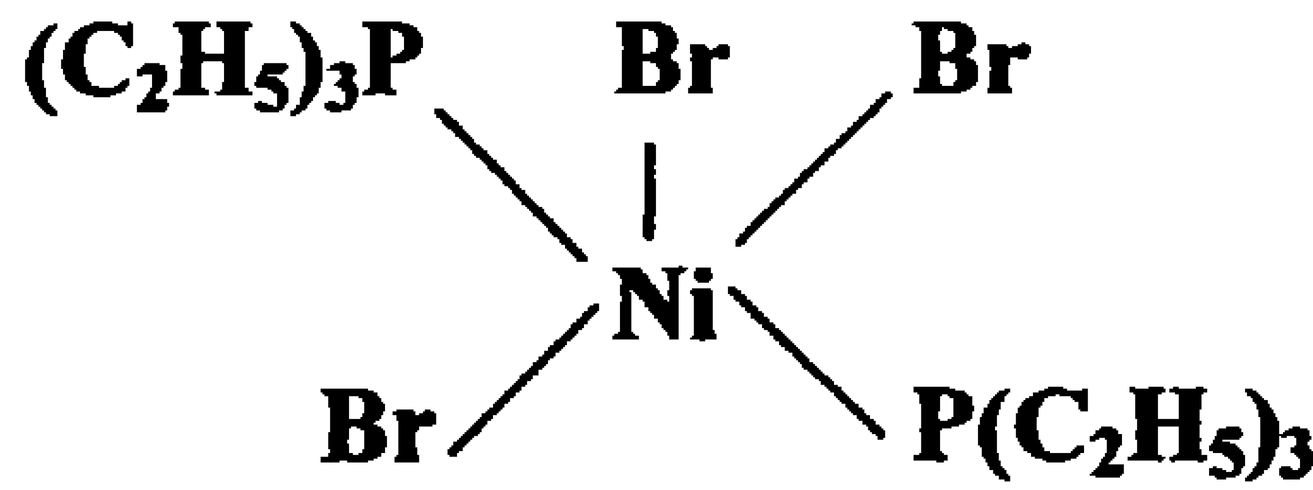
وأكثر المعقدات استقراراً هي تلك التي يكونها عبر التناسق مع ذرات النايتروجين ، وخاصة في المعقدات الكيليتية . فمع الأمونيا يعطي المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ومع إثيلين ثنائي أمين يعطي المعقد $[Co(en)_3]^{3+}$. كما يعطي معقدات كاتأيونية أخرى تتخذ الصيغ $[Co(NH_3)_2(H_2O)_2Cl_2]^+$, $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$, $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$, $[Co(NH_3)_4Cl_4]^+$.

ويكون الكوبلت عدداً من المعقدات متعددة النواة . وهذه معقدات تحتوي على مجموعات جسرية تتكثل بأيون الأميدود NH_2^- ، أيون الهيدروكسو OH^- وأيون البيروكسو O_2^{2-} . والمثال التالي يبين تركيب هذه المعقدات . معقد يحتوي على مجموعة بيروكسو جسرية $[(NH_3)_5CO\text{-}O\text{-}O\text{-}CO(NH_3)_5]^{4+}$

والنيكل بحالة التأكسد +3 يكون المعقد $NiBr_3,\ 2(C_2H_5)_3p$ وذلك من أكسدة المركب $NiBr_3,\ 2(C_2H_5)_3p$ ذي الشكل المربعي المستوي بواسطة البروم . يتخذ النيكل في هذا المركب عدد التناسق 5 ولقد

اعطي له شكل الهرم المربعي استناداً الي عزم ثنائي القطب (2.5 D) المقيس .

ودلت القياسات المغناطيسية علي عزم مغناطيسي لهذا المركب يتفق مع الكترون منفرد واحد.وهذا الالكترون المنفرد اما ان يوجد في مدار 3d او يرقي الي حد مدارات 4p .الشكل الاتي يوضح تركيب هذا المركب .



ويكون النيكل ايضاً معقدات ثمانية السطوح مستقرة مع مركب اورثو – بس (داي مثيل آرسينو) بنزين وصيغة المركبات الناتجة هي $Ni\ X_2$ $[C_6H_4(As(CH_3)_2)_2)_2]CI$.يفترض أن تركيب هذه المعقدات هو d^2sp^3 حيث يرقي الالكترون المنفرد الي مدار 5s .وهذه الترقية تسهل اكسدة Ni(III) الي Ni(IV) .

مركبات حالة التأكسد +2 :-

تكون هذه العناصر جميعاً اوكسيدات لحالة التأكسد +2 وهي تحضر من حرق الأملاح الأوكسجينية $NiCO_3,CoCO_4,FeC_2O_4$ بمعزل عن الهواء وهيدروكسيدات هذه العناصر معروفة ايضاً وهي تحضر من معاملة الأملاح المناسبة في محلول قاعدي .

ويعد أوكسيد الحديدوز FeO قاعدياً بالدرجة الاولي وكذلك هيدروكسيد الحديدوز $(Fe(OH)_2$.فهما يذوبان الأحماض مكونين ايون

الحديدوز المائي $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ الذي يعد المصدر الرئيسي لكثير من الاملاح المتبلورة .يذوب هيدروكسيد الحديدوز في محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز معطياً المركب $Na_4[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ،الذي يمكن بلورته من المحلول .

ويتأكسد هيدروكسيد الحديدوز عند تركه بالهواء ليعطي اوكسيد الحديديك المائي.وهيدروكسيد الكوبلتوز يذوب في الأحماض المخففة مكوناً ايون الكوبلتوز المائي $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.

ويذوب هيدروكسيد الكوبلتوز في محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز معطياً المركب $Na_4[Co(OH)_6]$ الذي يتأكسد مباشرة في الهواء ويتحلل في الماء مخلفاً الهيدروكسيد الاصل. وهيدروكسيد النيكل يعطي في المحاليل الحامضية الايون مكوناً $[Ni(NH_3)_4(H2O)_2]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

ويعد ايون $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ مصدراً رئيسياً لكثير من الاملاح البسيطة وهذه الاملاح قابلة للذوبان في الماء ومن بين هذه الاملاح الكلوريد والبروميد والايوديد والنترات والكبريتات والخلات.ويمكن بلورة هذه الاملاح من المحاليل المائية .

والاملاح التي لا تذوب في الماء هي الاوكزالات والكربونات والفوسفات والكبريتيد. وتحضر الهاليدات اللامائية من اختزال ثلاثي الهاليد المناسب بواسطة الهيدروجين او من تسخين الفلز وهاليد الهيدروجين ويحضر بروميد الحديد وايوديده بواسطة الاتحاد المباشر .

والكوبلت والنيكل يكونان املاحاً بسيطة قابلة للذوبان في الماء وتشمل هذه الاملاح الهاليدات والنترات والكبريتات والخلات .وكما هي الحال مع

املاح الحديد المماثلة يحصل علي املاح الكوبلت والنيكل من المحلول بمثابة مواد متبلورة مائية.والاملاح غير القابلة للذوبان تماثل المركبات الخاصة بالحديد.يعرف للكوبلت والنيكل سلسلة متكاملة من الهاليدات ويحصل عليها بواسطة الاتحاد المباشر .

كما ان الحديد بحالة التأكسد +2 وكذلك النيكل بصورة خاصة يكونان كثيراً من المركبات المعقدة المستقرة.وأن الكثير من المركبات المعقدة للكوبلت غير مستقرة وبصورة خاصة نحو التأكسد.تعد معقدات الحديد **(II)** مع الليجاندات الكيليتية مثل المعقد $[Fe(O\text{-}phen)_3]^{2+}$ اكثر خمولاً نحو تفاعلات التعويض من المعقدات التي تكونها الليجاندات البسيطة .

ولا يمكن ان يعزي خمول المركبات الي التأثير الكيليلتي لان معقدات كليتية مثل $[Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$ او $[Fe(en)_3]^{2+}$ فعالة جداً نحو تفاعلات التعويض.ويعد معقد السيانيد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ من مركبات الحديد القليلة جداً التي تتصف بخمولها النسبي .

ويلاحظ ان اغلب معقدات الحديد بحالة التأكسد +2 هي ذات تناسق سداسي.واضافة الي ذلك يكون الحديد معقدات ذات تناسق رباعي مثل $[Fe(acac)_2]$. والكوبلت بحالة التأكسد +2 ميال للتتناسق مع الليجاند من خلال ذرات النيتروجين .ومن المعقدات التي يكونها مع الامونيا تتخذ الصيغ $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co\ X_2(NH_3)_4]$ وهذه ذات تناسق سداسي،والمعقد $[CoX_2(NH_3)_2]$ ذو تناسق رباعي ويتخذ شكل المربع المستوي .

كما أن المعقدات التي يكونها الكوبلت من خلال تناسقه مع ذرات الاوكسجين ومن امثلتها $[CO(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$, $[CO(acac)_3]^-$, $[Co(CO_3)_2(H_2O)_2]$. تتصف هذه المعقدات بكونها حساسة جداً

نحو التأكسد واذا ما اريد تحضيرها ينبغي منع اتصال مزيج التفاعل بالاوكسجين .

ويعرف للكوبلت ايضاً معقدات مع الهاليدات والسيانيد والثايوسيانيد. كما ان اضافة وفر من ايون السيانيد الي احد املاح الكوبلت (II) تؤدي الي تكوين معقد السيانيد $[CO(CN)5H_2O]^{3-}$. ان هذا المركب في المحلول ذو صفات بارامغناطيسية تتفق مع وجود الكترون منفرد واحد .

وفي الحالة الصلبة يعد ذا صفات دايامغناطيسية مما يشير الي اتخاذ هذا المركب في الحالة الصلبة تركيباً دايمرياً. وتعد معقدات الكوبلت (II) ذات التناسق السداسي والتناسق الرباعي من معقدات الاوربتال الخارجي .

كما ان أكثر معقدات النيكل استقراراً هي المعقدات التي يكونها وهو في حالة التأكسد 2+ وفي معقداته يتخذ عددي التناسق 4,6 يلاحظ ان بعض معقدات عدد التناسق 4 هي ذات صفات بارامغناطيسية تتفق مع الكترونيين منفردين في مدارات 3d .

وهذه المركبات ذات لون اخضر او ازرق .يستعمل النيكل في هذه المعقدات المدارات الهجينة sp^3 .ومن أمثلة هذه المركبات $[Ni(en)_2]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(acac)_2]$. لاشك ان الشكل الذي تتخذه هذه المركبات هو الشكل الرباعي السطوح .

والمركبات ذات التناسق الرباعي والصفات الدايامغناطيسية هي عادة حمراء اللون او صفراء .يستعمل النيكل فيها المدارات الهجينة dsp^2 وتتخذ شكل المربع المستوي .ومن الأمثلة نذكر معقد النيكل المشهور مع ثنائي مثيل جلايوكسيم (DMG) ذي الصيغة $[Ni(DMG)_2]$ وكذلك المعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

ان المعقدات ذات التتاسق السداسي للنيكل هي اكثر عدداً من مركبات التاسق الرباعي.ومن المعقدات البارامغناطيسية نذكر $[Ni(en)_3]^{2+}$, $[Ni(bipy)_3]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ وهذه المركبات عادة ذات لون ازرق او اخضر واحياناً تكون ذات لون وردي .تتفق بارامغناطيسية هذه المركبات مع وجود الكترونين منفردين في مدارات **3d** وهي تتبني المدارات الهجينة sp^3d^2 .

وهناك معقد دايا مغناطيسي واحد يتخذ النيكل فيه التناسق السداسي وهو معقد $[Ni(diarsine)_3]^{2+}$ ويعتقدان المدارات الهجينة المستعملة من قبل النيكل هي مدارات d^2sp^3 . يظهر ان الالكترونين المنفردين الموجودين اصلاً في مدارات **3d** قد رقيا الي مدار **5S** .

وعل العموم،تعد معقدات النيكل **(II)** مع الامونيا واثيلين ثنائي امين والاوكزالات والسيانيد فعالة نسبياً نحو التعويض بليجاندات اخري .ومن ناحية اخري تعد المعقدات مثل $[Ni(o\text{-}phen)_3]^{2+}$, $[Ni(bipy)_3]^{2+}$ خاملة نسبياً نحو تفاعلات التعويض .

<u>الطائفة الثامنة : فلزات البلاتين :-</u>

$Rh4d^85s^1$	$Rudd^75s^1$
$Os5d^66s^2$	$Pd4d^{10}$
$Pt5d^96s^1$	$Ir5d^9$

ويبين الجدول التالي بعض خصائص هذه العناصر :

بعض خصائص عناصر البلاتين

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	الخصائص
12.30	12.42	12.03	22.7	22.65	21.45	الكثافة (غم/سم^3)
2400	1966	1555	2700	2454	1774	درجة الانصهار (م°)
4200	3900	3170	4600	4500	3800	درجة الغليان (م°)
						نصف القطر الايوني (A°)
0.81	0.80	0.85	0.88	0.92	0.96	M^{2+}
0.72	0.72	0.74	0.78	0.80	0.83	M^{3+}
1.241	1.247	1.278	1.755	1.260	1.290	نصف القطر التساهمي (A°)
7.5	7.7	8.3	8.7	9.2	8.8	طاقة تأين الالكترون الاول (ev)
						جهد التاكسد (ev) للتفاعلات
			-0.987		-1.2	$M \rightarrow M^{2+} + 2e$
		-0.8		-1.15		$M \rightarrow M^{3+} + 3e$

ويتضح التصرف النبيل لهذه العناصر من مقارنة جهد التأكسد كما في الجدول السابق للتحول $M \rightarrow M^{2+} + 2e$ مع جهد التأكسد لنفس التحول لعناصر ثلاثية 3d، إذ يلاحظ أن عناصر ثلاثية 3d أكثر فعالية كيميائية بكثير من عناصر البلاتين .

وأيضاً الفرق الواضح بينهما أيضاً هو قدرة وجود مركبات بسيطة لفلزات البلاتين بأستثناء مركبات قليلة للبلاديوم بحالة التأكسد +2 ، مقارنة بالمركبات البسيطة لعناصر ثلاثية 3d .

تشكل هذه العناصر ثلاثيتين وهما ثلاثية 4d (فلزات Pd, Rh, Ru) وثلاثية 5d (فلزات Pt, Ir, Os) . تميل هذه العناصر لإظهار حالات تأكسد

متعددة وإن الميل لبلوغ أعلى حالة تأكسد يتناقص بأزدياد العدد الذري في كلتا الثلاثيتين .

وان اعلي حالة تأكسد +8 تلاحظ لعنصري **Os,Ru** فقط.واكثر حالات التأكسد شيوعاً للعناصر بصورة منفردة هي (+3,2+) لعنصر **Ru** و(+3) لعنصر **Rh** ، (+4,2+) لعنصر **Pd** , (+8,6+,4+) لعنصر **Os** و (+4,3+) لعنصر **Ir** و (+4,2+) لعنصر **Pt** .

وعلي الرغم من التشابهات الافقية في السلوك الكيميائي الذي يلاحظ لعناصر البلاتين ،الا ان التشابه العمودي في السلوك بين كل عنصرين (5d,4d) يكون اكثر وضوحاً ولهذا السبب سندرس كيمياء هذه العناصر بشكل ثنائيات ضمن الإطار العام وهذه الثنائيات هي **Pt,Pd,Ir,Rh,Os,Ru**.

العناصر :-

وجد إن نسبة انتشار فلزات البلاتين في الطبيعة قليلة جداً،اذ تبلغ نسبة وجود البلاتين في قشرة الارض $5\times10^{-7}\%$ والبلاديوم $1\times10^{-6}\%$ وتبلغ حوالي $1 \times 10^{-7}\%$ لكل من العناصر الأخري ، وهذه العناصر غالباً ما توجد بهيئة فلزات معاً او بهيأة سبائك او ممتزجة مع خامات عناصر اخري كالنحاس والفضة والذهب والحديد والنيكل .

ويتطلب فصل عناصر البلاتين عن العناصر التي توجد معها وكذلك فصلها عن بعضها يتطلب عمليات شاقة ومعقدة لا مجال لذكرها في هذا المجال .غير ان طرق الفصل والتنقية المتبعة أعطت عناصر تتراوح درجات نقاوتها ما بين 99.7 الي 99.9% .

الروثينيوم والاوسميوم عنصران رماديان تغلب عليهما الطبيعة الهاشة .الروديوم والابريديوم فلزان صلدان ذوا لون ابيض ، لكن الروديوم قابل للسحب والايريديوم هش وذو قابلية للسحب

منخفضة .البلاديوم والبلاتين عنصران ذوا لون ابيض لماع وهمـا اكثـر طراوة من بقية عناصر البلاتين الاخري .

ويحصل علي جميع عناصر البلاتين بمثابة مسحوق اسود ناعم وذلك من اختزال مركباتها اما في المحلول او في الحالـة الصـلبة.وفـي هيئـة المسحوق الناعم تمتلك هذه العناصر وبخاصة البلاديـوم والبلاتـين قابليـة امتصاص للهيدروجين عالية جداً .

فعلي سبيل المثال يستطيع البلاديوم عند درجات الحـرارة العاديـة امتصاص كميات من الهيدروجين يتراوح حجومها ما بين **350** الي **850** مرة من حجم العنصر نفسه.

وعلي الرغم من السلوك الكيميائي النبيل لناصر البلاتين تلاحظ فيما بينها درجات فعالية كيميائية مختلفة.فعلي سبيل المثال يلاحظ ان الاوسـميوم والبلاديوم فقط يذوبان في حامض النيتريك،وان الاسميوم والبلاديوم والبلاتين فقط يذوبان في المكاء الملكي .

<u>الروثينيوم والاسميوم :-</u>

1- لم يتأكد بصورة جيدة تكوين الروثينيوم والاسميوم بحالة التأكسـد +2 مركبات بسيطة .ولقد تبين انهما يوجدان بحالة التأكسد هذه في جزيئات عميقة مثل ثنائي كبريتيد الروثينيوم RuS_2 وثنائي كبريتيد الاوسـميوم OsS_2 وهنالك دليل ضعيف علي وجود المركب $RuCI_2$ الناتج مـن اختزال المركب $RuCI_3$.

كما ان حالة التأكسد +2 معروفة للروثينيوم بصورة جيـدة فـي المركبات المعقدة ذات التناسق السداسي مثل $[Ru(bipy)_3]CI_2$ الـذي

يحضر بالاتحاد المباشر بين $RuCl_3$ وبابيريديل،حيث يختزل RU(III) ويتكون المعقد المطلوب .وكذلك مع ثلاثي بيريديل .

وتتصف هذه المعقدات بثبات كبير وهي تقاوم تأثير الأحماض والقواعد،كما تقاوم التجزؤ الحراري .وقد حضر للروثينيوم معقد لسيانو $[Ru(CN)_6]^{4-}$. يبدو أن المعقدات الكاتأيونية للاسميوم بحالة التأكسد +2 نادرة جداً .

غير ان معقداته الانيونيه تشبه المعقدات التي يكونها الحديد لنفس حالة التاكسد ان جميع المعقدات التي يكونها الروثينيوم والاوسميوم ذات صفات دايا مغناطيسية وهي من نوع المعقدات ذات الاوربتال الداخلي (d^2sp^3).

2- يعد المركب $RuCl_3$ اهم مركب للروثينيوم بحالة تأكسد +3 .وهو يحضر من تفاعل الكلور مع الفلز عند درجة حرارة **450** مئوية.او يحضر من تبخير محلول لرباعي اوكسيد الروثينيوم في حامض الهيدروكلوريك وامرار تيار من غاز كلوريد الهيدروجين.

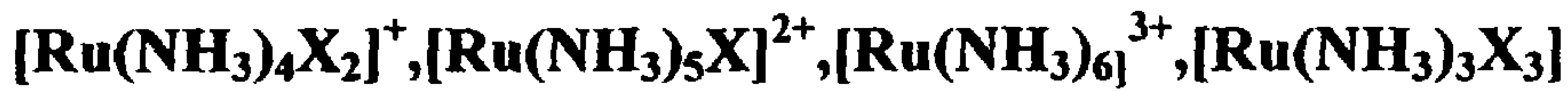
وبجانب هذا المركب يعرف للروثينيوم جميع ثلاثي الهاليدات الاخري. ويحضر ثلاثي فلوريد الروثينيوم من تفاعل حماسي فلوريد الروثينيوم مع وفرة من اليود عند درجة حرارة **150** مئوية



$$5RuF_5 + I_2 \longrightarrow 5RuF_3 + 2IF_5$$

كما ان حالة التاكسد +3 غير شائعة لعنصر الاوسميوم غير ان ثلاثي كلوريد الاوسميوم معروف بهيأة بوليمرية،وان عدداً من المعقدات الانيونية معروف ايضاً .

وتعد المعقدات الامينية والمعقدات الهاليدية اشهر ما يعـرف لحالـة التأكسد +3 للروثينيوم.المعقدات الامينية تشمل:



$[Ru(NH_3)_4X_2]^+$,$[Ru(NH_3)_5X]^{2+}$,$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$,$[Ru(NH_3)_3X_3]$

وهذه المعقدات،وخاصة المعقدات الثلاثةالاخيرة خاملـة بالنسـبة لتفاعلات التعويض عن الامونيا،افضل ما يمكن التعويض عنـه فـي المركب الاول هو جزيئة امونيا واحدة فقط.

وللمعقدات الامينية خصائص بارامغناطيسية تتفـق مـع وجـود الكترون واحد في مدارات **4d** .تتكون المعقدات الهاليدية للروثينيوم مع الكلور والبروم فقط وتتخذ صيغاً تتراوح بـين $(RuX_4)^-$, $(RuX_7)^{3-}$ يعرف للاوسميوم معقدات مثل $[Os(NO_2)_5]^{2-}$,$[OsCl_6]^{3-}$ ،اضافة الي المركب البسيط $Os(NO_3)_3$

3- حالة التأكسد +4 غير شائعة لعنصر الروثينيوم والمركبات التي يكونها قليلة جداً اذا ما قورنت بمركبات الاوسميوم فـي حالـة التأكسـد +4 المفضلة لديه. ويحضر الاوكسيد RuO_2 من تسخين فلز الروثينيوم في الاوكسجين .ويحضر الاوكسيد OsO_2.

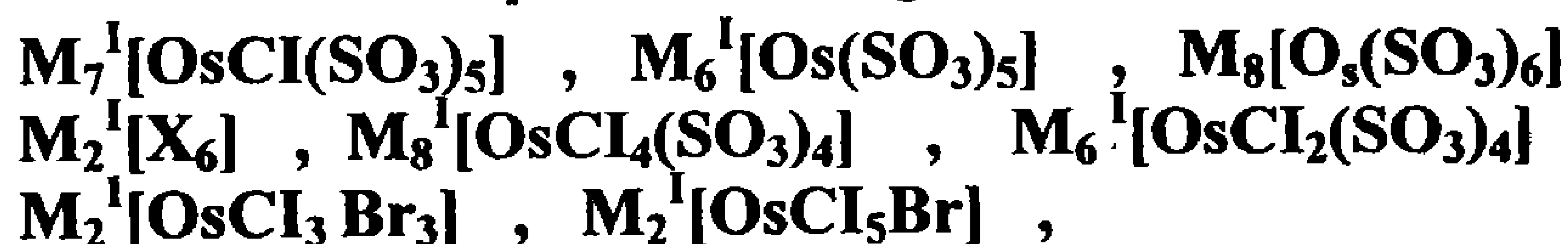
ويتصف RuO_2 بفعاليته الكيميائية المنخفضـة وهـو يختـزل بواسطة الهيدروجين .اما OsO_2 فيمكن اختزاله بواسطة الهيدروجين او اكسدته بواسطة الهواء إن الهاليد الوحيد المعروف للرثينيوم في حالـة التأكسد +4 هو $RuCl_4 . 5H_2$.

اما هاليدات الاوسميوم فتشمل OsI_4,$OsCl_4$,OsF_4 . ويحضـر $OsCl_4$ بواسطة الاتحاد المباشرب عنـد درجـات حراريـة عاليـة.

اما OsI_4 فيحضر من تبخير محلول OsO_2 المـــائي فـــي حـــامض الهيدروأيوديك .

كما ان المعقدات الهاليدية التي يكونها الروثينيوم بحالـــة التأكســـد +4 مــــع الكلــــور اوالبــــروم يتخــــذ اغلبهــــا الصــــيغتين $[RuX_6]^{2-}$, $-[RuX_5OH]^{2-}$ اما عنصر الاوسميوم فيكــون معقــدات كثيرةاغلبها انيونية وذات تناسق سداسي وذات صفات بارامغناطيســية تستغل فيها المدارات الهجينة d^2sp^3 .

وأغلب معقدات الاوسميوم تحتوي علي مجموعـــة SO_3 او ذرات الهيدروجين او كليهما معاً.والصيغ الاتية امثلة علي هذه المركبات :


$M_7^I[OsCI(SO_3)_5]$, $M_6^I[Os(SO_3)_5]$, $M_8[O_s(SO_3)_6]$
$M_2^I[X_6]$, $M_8^I[OsCI_4(SO_3)_4]$, $M_6^I[OsCI_2(SO_3)_4]$
$M_2^I[OsCI_3Br_3]$, $M_2^I[OsCI_5Br]$,

4- حالة التاكسد +5غير معروفة لعنصر الاوسميوم.والمركبات الوحيــدة المعروفة للروثينيوم بهذه الحالة التأكســدية تشــمل المركــب RuF_5 والمعقدات المشتقة منه. ويحضر RuF_5 بواسطة الاتحاد المباشر عنــد درجات حرارية عالية.وهذا المركب يعاني تجزؤاً فـــي المـــاء ويعــد الاوكسيد RuO_4 من بين نواتج التجزؤ .

والمعقدات المعروفة صيغتها $M^1[RuF_6]$ حيــث M تمثــل احــد عناصر البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم وتحضر هذه المعقدات مــن تفاعل الفلور مع مزيج يحتوي علي ثلاثي هاليد الروثينيوم وكلوريــد الفلز القلوي عند درجة حرارة 350 مئوية .

5- حالـــة التأكســـد +6 معروفـــة لعنصـــري Os,Ru ،وقــد لاحظنـــا انهـــا معروفـــة ايضــــاً بالنســـبة للحديـــد [حديـــدات(VI)].يطلـــق اســـم روثينــــات (VI) علــــي مركبـــات الروثينيوم،وبأســـم او

سميات (VI) علي مركبات الاوسميوم.والصيغة العامة لهذه المركبات هي K_2MO_4 .

إن حالة التأكسد +6 معروفة اكثر بالنسبة لعنصر الاوسميوم. يعرف لعنصر الاوسميوم عدد كبير من المركبات وهي تشمل الاوسمات $M_2^{I}(OsO_3X_2),M2I[OsO_2X_4]$.

ويعد الاوسميوم العنصر الوحيد من بين عناصر البلاتين في تكوينه معقدات تحتوي علي النيتروجين تسمي نايتريلوهاليدات تتخذ هذه المعقدات الصيغتين $M_2^{I}[OsNX_5],M^{I}[OsNX_4]$.

6- وحالةالتأكسد +7 لم تعرف لفلزات البلاتين،الا بدرجة محدودة فقط وذلك لعنصر الروثينيوم.وهي تتمثل بالصيغة $M[RuO_4]$.تحضر هذه المركبات من أكسدة أملاح الروثينيوم $M_2[RuO_4]$ في محلول قاعدي بواسطة الكلور .

7- بينما حالة التأكسد +8 معروفة لعنصر الاوسميوم وهي تتمثل بالاوكسيد OsO_4 والمركبات المعقدة المشتقة منه .اما بالنسبة لعنصر الروثينيوم فهي معروفة فقط في الاوكسيد RuO_4 .

ويعد الاوكسيد OsO_4 الناتج النهائي لاكسدة الاوسميوم او احد مركباته بواسطة الاوكسجين او بواسطة عوامل مؤكسدة اخري مثل حامض النيتريك المركز الساخن او حامض الكبريتيك المركز الساخن.

<u>الروديوم والايريديوم :-</u>

إن مركبات الروديوم والايريديوم ،علي غرار مركبات الكوبلت، تكتسب ثباتها من خلال تكوين المعقدات. ولا يوجد لهذين العنصرين مركبات

ايونيـــة بســـيطة او مركبـــات تســـاهمية بســـيطة ثنائيـــة العنصـــر مـــع اي مـــن العناصـــر الكهروســـالبية مثـــل الاوكســـجين والكبريـــت والفلور او الكلورفمركباتها الثنائية العنصــر هــي امــا معقــدة او تشــكل جزيئات عملاقة .

فإن وجـــدت مركبـــات بســـيطة ثنائيـــة العنصـــر فهـــي تعـــزي بالدرجة الاولي لفلز الايريديوم في حالةالتاكســد +4 او حالـــة التاكســد+6. وأن اكثر حالات التاكسد اســتقراراً لهــذين الفلــزين هــي +3 للروديــوم و +3,+4 للايريديوم.

وفيما يلي نستعرض باختصار المركبات المعروفة لهذين الفلزين في حـــالات التأكســد المختلفـــة وســـنذكر الاهتمـــام علـــي حـــالات التأكســد المستقرة المذكورة اعلاه .

1- ان المركبات الثنائية العنصر الوحيدة المعروفة للروديـــوم فـــي حالـــة التأكسد +2 هما الاوكسيد **Rho** وثنائي الكلوريد $\mathbf{RhCI_2}$ وحتي هـــذان المركبان يشك في وجودهما لانهما علي درجـــة كبيـــرة مـــن عـــدم الاستقرار .

وتكتسب حالة التأكسد +2 ثباتها من خـــلال تكـــوين المعقـــدات وخاصــــة مــــع البيريـــدين او ثلاثـــي آرســـين مثـــل $\mathbf{[Rh(AsR_3)4X_2],[Rh(py)_6]X_2}$. ويحضر المركب الاول من اختزال ثلاثي هاليد الروديوم بواسطة حـــامض الهايبوفوســـفورروز بوجـــود البيريدين بكمية وافية .

ويحضر المركب الثاني من تفاعـــل ثلاثـــي هاليـــد الروديـــوم ومسحوق الفلز وثلاثي آرسين بوجـــود حـــامض الهايبوفوســـفورروز

كعامل مختزل يعرف للايريديوم المركب IrS وثنائي الهاليدات وعدد قليل جداً من المعقدات مثل $K_4[Ir(CN)_6]$.

2- تشمل المركبات البسيطة للروديوم في حالة التأكسد +3 اوكسيد الروديوم بهيئتين لامائية Rh_2O_3 ومائية $Rh_2O_3.5H_2O$ وتعرف له ايضاً جميع ثلاثي الهاليدات وهي تحضر بواسطة الاتحاد المباشر .ثلاثي فلوريد الروديوم وكذلك ثلاثي كلوريده لا يذوبان في الماء ولا في الأحماض .

ويمثل الشكل البلوري لثلاثي كلوريد الروديوم وحدات من اشكال ثمانية السطوح تشكل تركيباً ثلاثي البعد غير محدود،وفي كل وحدة من هذه الوحدات تتناسق ذرة الروديوم مع ست ذرات كلور.يوجد ثلاثي كلوريد الروديوم بهيأة اخري.اذ عند تبخير الاوكسيد$Rh_2O_3.5H_2O$ المذاب في حامض الهيدروكلوريك يحصل علي المركب $RhCI_3.4H_2O$.

ولا يمكن ترسيب الكلوريد مباشرة من هذا المركب .وهذا يدل علي ان ايونات الكلوريد تشكل جزءاً من كرة التناسق،وان المركب يوجد بهيأة معقد ثماني السطوح .

والروديوم سداسسي التناسق في اغلب المعقدات التي يكونها بحالة التأكسد +3 واغلب هذه المعقدات خاملة نحو تفاعلات التعويض لانها من المعقدات ذات المدار الداخلي d^2sp^3. حيث الكترونات d^6 تزدوج في بقية مدارات d ولا مجال لحصول تفاعلات التعويض من خلالها .

ان معقداته الامينية كاتأيونية وهي تشبه مثيلاتها لمعقدات الكوبلت.وممن هذه المعقدات التي امكن تشخيصها بصورة جيدة

معقـــدات صـــيغها $[[Rh(en)_3]X_3$, $[Rh(NH_3)5H_2O]X_3$, $[Rh(NH_3)_6]X_3$.تتصـــف المعقـــدات الكليتيـــة بأنهـــا ذات نشـــاط ضـــوئي.ويكـــون الروديـــوم ايضـــاً معقـــداات غيـــر ايونيـــة مثـــل $[Rh(NH_3)CI_5]^{2-}$, $[Rh(py)_2CI_4]^-$.

كمـــا يكـــون معقـــدات انيونيـــة مثـــل $[Rh(NH_3)CI_5]^{2-}$ $[Rh(py)_2CI_4]^-$, وهذه معقدات حساسة لتفاعلات التعـــويض ويســـهل استبدال هالوجين كرة التناسق بواسطة الماء .يكون الروديوم معقـــدات انيونية مع جميع الهالوجينات.

ويعطي مع الفلور معقدات صيغتها $[RhF_6]^{3-}$ فقط.لكنـــه مـــع الكلور او مع البروم يعطـــي اربعـــة انـــواع مـــن المعقـــدات وهـــي M_2RhX_5,$M_3(RHX_6)$,$M_3Rh_2X_9$,M_4RhX_7 .

والاكثر شيوعاً من بين هذه المعقدات هي معقـــدات الصـــيغتين الاولي والثانية.ومن المعقدات الانيونية الاخري التي يكونها الروديـــوم نذكر $M_3[Rh(CN)_6]$,$M_3[Rh(C_2O_4)_3]$,$M_3[Rh(NO_2)_6]$.

ويعد اوكسيد الايريديوم Ir_2O_3 وهاليداته IrX_3 افضل ما يعرف من المركبات البسيطة لهذا العنصر بحالة التأكسد+3 يحضر اوكســـيده من تفاعل $K_2[IrCI_6]$ مع كربونات الصوديوم. ولقد حضرت جميـــع ثلاثي هاليداته باستثناء IrF_3 .

ان معقداته التي يكونها بحالة التأكسد +3 جميعها سداسي التناسق يكون مع الكلور والبروم واليود معقدات صـــيغتها $M_3[IrX_6]$ ،ومـــع الكلور والبروم معقدات صيغتها $M_2[IrX_5H_2O]$.

3- حالة التأكسد +4 للروديوم نادرة جداً. ويتوفر دليل علي تكون RhF_4 بمثابة مركب متطاير وذلك من تفاعل الروديوم مع الفلور عند درجة حرارة 50 مئوية ان مركبات الايريدوم لحالة التأكسد هذه فتشمل اوكسيده وهاليداته من المعقدات الانيونية .

ويحضر الاوكسيد IrO_2 من تفاعل الفلز مع الهواء عند درجات حرارية عالية وقد حضرت هاليداتاه مع الفلور والكلور وهي مركبات غير مستقرة .واهم معقداته هي التي يكونها مه الهالوجينات وتتخذ الصيغة $M_2[IrX_6]$.

البلاديوم والبلاتين :-

التشابه في السلوك الكيميائي بين هذين الفلزين واضح اكثر مما عليه بين فلزي الروثيينوم والاوسميوم او بين فلزي الروديوم والايريديوم .يتصف البلاديوم والبلاتين في مركباتهما البسيطة والمعقدة لحالتي التأكسد+2,+4 غير ان حالة التأكسد الاخيرة للبلاتين تعد اكثر استقراراً مما للبلاديوم .

1- المركبات البسيطة الشائعة للبلاديوم في حالة التاكسد +2 تشمل اوكسيده **PdO** وكبريتيده **PdS** ونتراته $Pd(NO_3)_2$ وكبريتاته $pdSO_4$. لا يتأثر البلاديوم بالهواء عند درجات الحرارة الحمراء .وهذا الاوكسيد غير قابل للذوبان في جميع الأحماض .

ويختزل هذا الاوكسيد بواسطة الهيدروجين عند درجات الحرارة العادية ويحضر الكبريتيد **pdS** بواسطة الاتحاد المباشر بواسطةالتسخين، او يحضر بترسيبه من احد املاح البلاديوم البسيطة مثل $pd(NO_3)_2$ بواسطة كبريتيد الهيدروجين .

تحضر هاليدات البلاديوم pdX_2 اما بواسطة الاتحاد المباشر عند درجات الحـــرارة العاليـــة ($pdCI_2$) او بواســـطة تفاعـــل حـــامض الهيدروفلوريك مع نترات البلاديوم (pdF_2) ويحضر $pdBr_2$ بواسطة الاتحاد المباشر بوجود حامض النايتريك .

والمركب pdF_2 ذو خصائص ايونية في حالته الصلبة ويتألف من وحدات ثمانية السطوح اما المركب $pdCI_4$ ويتألف من سلســـلة غيـــر محدودة من وحدات $PdCl_4$ وكل وحدة من هذه الوحدات تتخذ شـــكل المربع المستوي .

ومركبات البلاتين البسيطة لحالةالتاكسد +2 تشبه الي حد كبير جداً مركبات البلاديوم المماثلة. ويحضر الاوكسيد PtO بالاتحاد المباشـــر عند درجة حرارة 440 مئوية وضغط من الاوكسجين 10 جوي ولهـــذا الاوكسيد تركيب بلوري يشبه تركيب PdO .

ويحضر هيدروكسيد البلاتين $Pt(OH)_2$ من تفاعـــل هيدروكســـيد البوتاسيوم KOH مع محلول المركب $K_2[PtCI_4]$ فـــي جـــو خامـــل وتحضر هاليدات البلاتين بطرق تشبه طرق تحضير هاليدات البلاديوم .جميع هاليدات البلاتين غير قابلة للذوبان في الماء .يذوب $PtCI_2$ في حامض الهيدروكلوريك مكوناً المعقد الحامضي $H_2[PtCI_4]$.

ومعقدات البلاديوم والبلاتين بحالة التاكسد +2 تتخذ شكل المربـــع المســـتوي .وتســـتعمل المـــدارات الهجينـــة dsp^2 وهـــي معقـــدات دايامغناطيسية .ومعقدات البلاتين اكثر استقراراً نســـبياً مـــن معقـــدات البلاديوم ،وتعد خاملة نحو تفاعلات التعويض.

ويكون البلاديوم مع الهالوجينات ومجموعة الســـيانيد ومجموعـــة النايترو معقدات صيغتها $M_2[pdX_4]$ ويكون مع الامونيا نوعين مـــن

المعقدات $[Pd(NH_3)_2X_2]$, $[pd(NH_3)_4]X_2$ يوجد النوع الثاني مــن هذه المعقدات بهيأتي سر – وترانز .

وعلي غرار البلاديوم، يكون البلاتين بحالة التأكسد +2 معقــدات مع الهالوجينات صيغتها $M_2[PtX_4]$ وكذلك يكــون معقــدات امينيــة وافضل ما يعرف عنه معقداته الانيونيــة وهـــي معقــدات الكلـــورو ومشتقاتها وتحضر هذه المعقدات من تفاعل $PtCI_2$ مع محلول قاعدي يحتوي علي كلوريد عنصر قوي .

ويعرف من معقداته الامينية ثلاثة انواع وهي $[Pt(NH_3)_2X_2]$, $[Pt(NH_3)_4]X_2$, $[Pt(NH_3)3X]X$ والنوع الاخير يوجد بهيائي سز– وترانز اضافة الي انواع المعقدات المذكورة اعلاه ،يكــون البلاديــوم والبلاتين معقدات تحتــوي علـــي مجموعـــات عضـــوية مثـــل R_2S ومجموعات ثلاثي فوسفين R_3P او ثلاثي آرسين R_3AS .

2- وتعرف مركبات بسيطة وقليلــة نســبياً للبلاديــوم بحالةالتاكســد+4 وهذه المركبات تشمل الاوكسيد والكبريتيــد والبلاتــين هـــو الاخـــر يكون مثل هذه المركبات ،غير انـــه يكـــون ايضـــاً سلســلة متكاملــة من رباعي هاليدات .

ويكون البلاديوم معقدات هاليدية مع الكلور او البروم صــيغتها العامـــة $M_2[pdX_6]$ ويكـــون ايضـــاً معقـــدات اخـــري مثـــل : $[pd(py)_2CI_2]CI_2$المعقدات الشائعة للبلاتين سداسية التناسق وانواعها الرئيسة تشمل الامينات والمعقدات الهالوجينية .

ومن امثلة هذه المعقــدات $[Pt(NH)_6]CI_4$, $K[Pt(NH_3)CI_5]$, والمعقدات الواقعة بين هذين النوعين ومعقداتـــه الهالوجينيـــة تشـــمل

ويكون البلاتين ايضـاً معقدات مع $[PtCl_6]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ امينات اخري مثل CH_3NH_2 واثيلين ثنائي أمين .

طائفـــة النحـــاس

تشكل طائفة النحاس فلزات النحاس والفضة والذهب وهذه العناصر تصنف بمثابة الطائفة IB من الجدول الدوري تحتوي أغلفة تكافؤ هذه العناصر علي احد عشر الكتروناً تتوزع حسب التركيب الالكتروني $(n-1)d^{10}ns^1$ ولقد ذكرنا من قبل مبررات اعتبار هذه العناصر ضمن العناصر الانتقالية .

فالنحاس بحالة التأكسد +2 يعد من العناصر الانتقالية بسبب تركيبه الالكتروني $3d^9$ غير المكتمل.والفضة في حالة التأكسد +2 تعد ايضاً ولنفس السبب من العناصر الانتقالية وكذلك الحال بالنسبة للذهب في حالة التأكسد +3 يعد من العناصر الانتقالية ان هذه العناصر وفق المبرر الذي ذكرناه قادرة علي ابداء حالات تأكسد متغيرة. يلخص الجدول التالي بعض خصائص هذه العاصر .

نستطيع ان نستخلص من الجدول التالي الملاحظات الاتية :

1- من ملاحظة جهود التأكسد وكذلك التركيب الالكتروني نجد ان حالة التأكسد +1 ممكنة بهذه العناصر الثلاثة،غير انها اكثر شيوعاً بالنسبة للفضة .

2- ويلاحظ ايضاً ان اكسدة فلز النحاس مباشرة الي ايون Cu^{2+} تفضل علي اكسدة النحاس الي Cu^+ كما ان اكسدة الذهب الي ايون Au^{2+} تفضل علي اكسدة الذهب الي ايون Au^+ لكن اكسدة الفضة الي ايون Ag^+ تفضل علي اكسدتها الي Ag^{2+} .

بعض خصائص عناصر طائفة النحاس

الخصائص	Au	Au	Cu
الكثافة (جم/ سم^3)	19.32	8.83	7.86
درجة الانصهار (°C)	1063	1490	1528
درجة الغليان (°C)	2600	3100	2735
نصف القطر الأيوني (A°)			
M^{2+}	1.37	0.74	0.76
M^{3+}	-	0.63	0.64
نصف القطر التساهمي (A°)	1.50	1.157	1.165
طاقة التأين (ev) الاول الثاني الثالث	 9.22 20.5	 7.574 21.48 36.10	 7.724 20.287
جهد التأكسد (ev) للتحولات			
$M \rightarrow M^{2+} + 2e$	-1.68	-0.799	-0.521
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$			-0.337
$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e$	-1.50		
$Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + e$			-0.153
$Ag^{+} \rightarrow Ag^{2+} + e$		-1.98	

3- يمكن ان يعزي السلوك النبيل للفضة او للذهب بصورة خاصة الي جهود التاكسد السالبة الكبيرة .

4- الفضة بحالة التأكسد +2 تعد عاملاً قوياً نظراً لنزعتها الشديدة للتحول الي حالة التأكسد+1 .

5- النحاس بحالة التاكسد+1 وكذلك الذهب غير مستقرين في المحلول المائي،ويعاني كل منهما تجزؤاً لا نسبياً يتضح ذلك من ثابت الاتزان الكبير لكل من التحولين .



$$2Cu^{+} \longrightarrow Cu + Cu^{2+} \qquad K = 1.6\times10^{6}$$

$$3Au^{+} \longrightarrow 2Au + Au^{3+} \qquad K = 1\times10^{10}$$

واذا ما كتبنا معادلة التجزؤ اللانسبي لايون Ag^{+} وفق المعادلة



$$2Ag^{+} \longrightarrow Ag + Ag^{2+} \qquad K = 1\times10^{-17}$$

تتأيد لنا ثبات حالة التأكسد +1 للفضة من خلال عدم نزعة أيون Ag^{+} للتجزؤ اللانسبي ولاحظ ثابت الاتزان السالب الكبير مقارنة بثابتي الاتزان للتحولين اللذين يسبقانه .

العناصر :-

النحاس فلز أحمر اللون قابل للطرق والسحب يهاجم من قبل الاوكسجين عند درجة الحرارة الحمراء متحولاً الي الاوكسيد CuO وعند درجة حرارة 1100 مئوية يتحول الي الاوكسيد CuO .

والفضة فلز ابيض رمادي قابل للطرق والسحب .لا يهاجم من قبل الاوكسجين .الذهب فلز اصفر اللون قابل للطرق والسحب لا يتأثر بالهواء .

ورغم الانتشار الواسع لهذه العناصر في الطبيعة الا ان وجودهما في قشرة الارض يشكل علي التوالي هو 7×10^{-3} , 1×10^{-5} , $5\times 10^{-7}\%$ وهذه العناصر غالباً ما توجد حرة اضافة الي وجودها ممتزجة مع خامات فلزية أخري .

ولا يتأثر النحاس ببخار الماء او بواسطة الأحماض غير المؤكسدة،لكنه يتفاعل مع الكبريت ومع الهالوجينات ومع حامض الكبريتيك المخفف بوجود الهواء ومع حامض الكبريتيك المركز الساخن ومع حامض النيتريك مخففاً ومركزاً .

والامونيا في المحلول المائي وبوجود الهواء تذيب النحاس مكونة محلولاً أزرق اللون يحتوي علي المركب $[Cu(NH_3)_4(NO_2)_2$ ان محلولاً مركز لمادة سيانيد البوتاسيوم يذيب النحاس مع تحرير الهيدروجين .

والفضة بالحالة السائلة تذيب الاوكسجين بمقدار يساوي عشرين مرة بقدر حجم الفضة عند درجة انصهارها ،وعند التصلب يطرد الاوكسجين المذاب . وتتفاعل الفضة مع الهالوجينات عند درجة الحرارة العالية ، كما تتفاعل مع الاوزون والكبريت. ونجد الفضة اقل عرضة للتأثر بالأحماض غير المؤكسدة من النحاس .

وتذوب الفضة في حامض الكبريتيك المركز الساخن،وتذوب في حامض النيتريك ذي التركيز المعتدل لا تتأثر الفضة بالامونيا او بالمحاليل القاعدية الاخري.ولا تتفاعل مع محلول سيانيد البوتاسيوم بوجود الاوكسجين .

<u>مركبات حالة التأكسد +3 :-</u>

لم تعرف للنحاس مركبات بسيطة بحالة التأكسد +3 ويمكن ان تكتسب هذه الحالة التأكسدية للنحاس نوعاً من الثبات من خلال تكوين معقدات انيونية مثل $[CuF_6]^{3-}$, $[Cu(IO_6)_2]^{7-}$ حيث يحضر المركب الاول

بتسخين مزيج يتألف من فلوريد البوتاسيوم وفلوريد النحاس مع الفور بدرجة حرارة 250 مئوية .

ولقد أيدت القياسات المغناطيسية $[CuF_6]^{3-}$ ذو صفات بارامغناطيسية تتفق مع الكترونين منفردين في مدارات **3d** وهذا يعني ان المدارات الهجينة المستعملة في مدارات sp^3d^2 اما المركب $[Cu(IO_6)_2]^{7-}$ فهو ذو صفات دايامغناطيسية .

ومركبات الفضة بحالة التأكسد +3 نادرة جداً ،وذلك لان جهد تأكسد تحول الفضة الي ايون Ag^{3+} سالب كبير جداً.والمركبات المعروفة قليلة جداً وتحضر تحت ظروف خاصة ،ومن امثلتها $K_2[Ag(IO_6)_2]$ تدل القياسات المغناطيسية ان مثل هذه المركبات ذات صفات دايامغناطيسية .

وتم الاستدلال كذلك علي المركبين $CsAgF_4$, $KAgF_4$ وهما يحضران من تفاعل احد أملاح Ag^+ مع ملح لعنصر قلوي امرار تيار من غاز الفلور.هذان المركبان دايامغناطيسيان المدارات الهجينة فيهما هي مدارات dsp^2 .

والذهب في حالة التأكسد+3 يكون مركبات بسيطة ثنائية العنصر ،وذلك بالاتحاد المباشر مع الاوكسجين (Au_2O_3) ومع الكبريت (Au_2S_3) ومع الهالوجينات (AuX_3) ان ثبات الهاليدات يتناقص بازدياد العدد الذري للهالوجين ،والطريقة العامة لتحضير $AuBr_3$, $AuCl_3$ هي الاتحاد المباشر .

ويحضر AuI_3 بمثابة راسب اخضر من تفاعل $AuCl_3$ محلول أيوديد البوتاسيوم . ويحضر AuF_3 من تفاعل مسحوق الذهب مع BrF_3

والناتج من هذا التفاعل المركب $AuBrF_6$ الذي يتجزأ إلى AuF_3 عند درجة حرارة 180 مئوية .

ويميل الذهب بحالة التأكسد+3 لتكوين معقدات أنيونية وقليل من المعقدات الكاتأيونية . وفي المعقدات الأنيونية يتبنى عدد التناسق +4 وتتخذ مركباته شكل المربع المستوي وهي يستعمل فيه الأوربتالات الهجينة dsp^2 .

ومن أمثلة هذه المركبات نذكر $K[Au(CN)_2Cl_2]$, $K[Au(CN)_4]$, $K[Au(SCN)_4]$, $K[AuI_4]$, $K[AuBr_4]$. تتصف هذه المعقدات بثبات كبير فعلى سبيل المثال ، نلاحظ ثوابت التكوين العالية الآتية :


$$Au^{3+} + 4Cl^- \longrightarrow AuCl_4^- \qquad K = 2\times10^{21}$$


$$Au^{3+} + 4SCN \longrightarrow Au(SCN)_4^- \qquad K = 1\times10^{42}$$

غير أن بعض معقداته مثل $[AuF_4]^-$, $[Au(NO_3)_4]^-$ قليلة الثبات وتتجزأ في المحلول المائي .

وتتمثل معقدات الذهب الكاتأيونية بمعقداته مع الأمونيا $[Au(NH_3)_4]^{3+}$ وأثيلين ثنائي أمين $[Au(en)_2]^{3+}$ وثلاثي أرسين $[Au(diars)_2]^{3+}$. وفي هذه المعقدات أيضاً يتبنى الذهب عدد التناسق 4 .

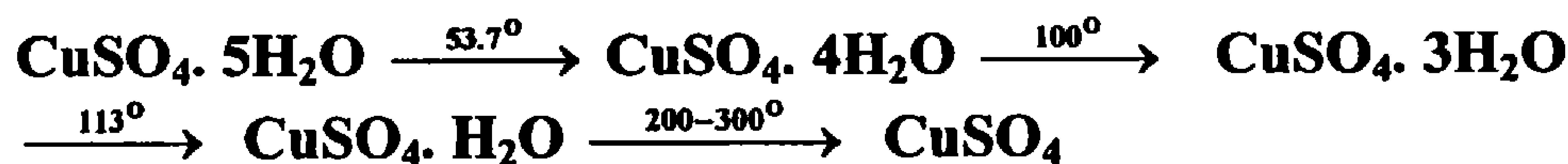
<u>**مركبات حالة التأكسد +2 :**</u>

ذكرنا سابقاً أن حالة التأكسد +2 مهمة جداً لعنصر النحاس . فهي حالة التأكسد التي يؤول إليها فلز النحاس عند أكسدته . وذلك لأنها مستقرة جداً ، وتتمثل استقراريتها بعدم تأثرها بالماء ، وقابليتها على تكوين مركبات بسيطة وكذلك مركبات معقدة .

وهيدروكسيد النحاس $Cu(OH)_2$ أكثر قاعدية من أوكسيده CuO ، وكلاهما يذوب في الاحماض ليعطي الأملاح المتفقة . وإضافة إلى ذلك ، يعد هيدروكسيد النحاس ذا صفات امفوتيرية . فهو يذوب في المحاليل القاعدية القوية مكوناً مركبات مثل $Na_2[Cu(OH)_4]$. وجميع هاليدات النحاس مستقرة باستثناء فلوريد CuF_2 .

وتحضر هذه الهاليدات بواسطة الاتحاد المباشر عند درجات حرارة عالية . كما تحضر أيضاً من تفاعل الحامض الهالوجيني المعين مع أحد أملاح النحاس أو أكسيده أو هيدروكسيده . ويمكن تمييز هذه الهاليدات من ألوانها ، ففلوريد النحاس أبيض اللون وكلوريد النحاس أصفر قهوائي وبروميد النحاس أسود اللون ويعرف للنحاس عدد من أملاح الاحماض الأوكسجينية مثل نترات النحاس وكبريتات النحاس .

وتتبلور نترات النحاس من المحلول المائي مع ست جزيئات من ماء التبلور $Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$ وتفقد جزءاً من ماء تبلورها بعد درجة حرارة 26 مئوية لتعطي $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$. أما كبريتات النحاس فتتبلور من المحلول المائي مع خمس جزيئات البلور . تفقد بعض ماء تبلورها عند درجات حرارية مختلفة كما يأتي :



$$CuSO_4 . 5H_2O \xrightarrow{53.7^o} CuSO_4 . 4H_2O \xrightarrow{100^o} CuSO_4 . 3H_2O \xrightarrow{113^o} CuSO_4 . H_2O \xrightarrow{200-300^o} CuSO_4$$

يكون النحاس بحالة التأكسد +2 معقدات كاتأيونية مع الأمونيا والأمينات والبيريدين . والمثال المشهور هو المعقد $Cu(NH_3)_4^{2+}$ ذو اللون الأزرق الغامق ، الذي يتكون من تفاعل أحد أملاح النحاس مع الأمونيا في المحلول المائي .

كما يكون معقدات سداسية التناسق مع الأمونيا والأمينات مثل :



$[Cu(en)(H_2O)_4]^{2+}, [Cu(en)_2(H_2O)_2]^{2+}, [Cu(en)_3]^{2+}, [Cu(NH_3)_6]Cl_2$

كما يكون النحاس أيضاً معقدات متعادلة وأخرى أنيونية مع عدد من الليجاندات مثل الثايوسيانات والكلايسينات والأوكزالات والثارثارات وأيوني الكلوريد والبروميد . تتخذ معقداته الهاليدية الصيغ الوضعية **$CsCuCl_3$, $CsCuBr_3$, K_2CuCl_4, $2H_2O$, $KCuCl_3$** .

ويتألف المركب الأخير من سلاسل أنيونية غير متناهية تمثل بالصيغة **$(CuCl_3)_n^{n-}$** . وفي كل وحدة من هذه الوحدات يتخذ النحاس شكل المربع المستوي . أما المركب **$K_2CuCl_4 . 2H_2O$** فيتألف من الوحدات **$[CuCl_2(H_2O)_2]$** .

يعرف للفضة بحالة التأكسد +2 المركبان **AgF_2, AgO** ، والمركب الأخير عامل مؤكسد قوي جداً ويعد من المواد المفلورة القوية جداً . كما يعرف للفضة عدد من المعقدات الكاتأيونية . مثال ذلك المعقد **$[Ag(dipy)_3]X_2$, $[Ag(dipy)_2]S_2O_8$, $[Ag(Py)_4]S_2O_8$** حيث **X** تمثل أحد أيونات **SO_4^{2-} , HSO_4^- , ClO_3^- , NO_3^-** .

<u>مركبات حالة التأكسد +1 :</u>

النحاس بحالة التأكسد +1 يكون مركبات غير مستقرة في المحلول المائي ويعاني فيها تجزؤاً لانسبياً وفق المعادلة :



$$2Cu^+ \longrightarrow Cu + Cu^{2+}$$

غير أن حالة التأكسد هذه تكتسب ثبات عن طريق تكوين المعقدات في محاليل لامائية والمركبات غير القابلة للذوبان في الماء ، التي أمكن تحضيرها تشمل أوكسيده Cu_2O و هاليداته مع الكلور والبروم واليود . وسيانيده وكبريتيده . يحضر الأوكسيد Cu_2O بإختزال أحد أملاح النحاس لحالة التأكسد +2 بواسطة عامل مختزل معتدل مثل الهايدرازين في محلول قاعدي قوي .

ويحضر كلوريد النحاسوز CuCl في محلول حامض الهيدروكلوريك وذلك من تفاعل كلوريد النحاسيك ومسحوق النحاس بمثابة عامل مختزل . وبنفس الطريقة يحضر بروميد النحاسوز

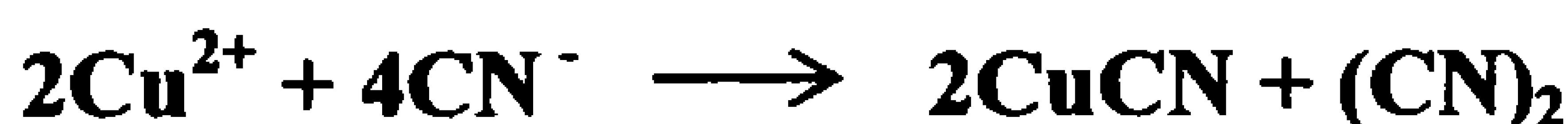


$$Cu^{2+} + 2Cl^{-} + Cu \longrightarrow 2CuCl$$

ويمكن إختزال أيون النحاس Cu^{2+} بواسطة ثاني أوكسيد الكبريت بوجود أيون SCN^{-} ، وتلك هي طريقة تحضير المركب CuSCN . يحضر أيوديد النحاسوز من إختزال أيون Cu^{2+} بواسطة أيون الأيوديد نفسه . ويحضر سيانيد النحاسوز من إختزال أيون Cu^{2+} بواسطة أيون السيانيد نفسه .



$$2Cu^{2+} + 4I^{-} \longrightarrow 2CuI + I_2$$



$$2Cu^{2+} + 4CN^{-} \longrightarrow 2CuCN + (CN)_2$$

ويكون أوكسيد أيون النحاسوز Cu^{+} عدداً من المعقدات مع أيونات الهاليد ومع أيون السيانيد وأيون الثايوسيانات . كما يكون معقداته مع الأمونيا والثايويوريا وثلاثي فوسفين . إن عدد التناسق المألوف لهذا الأيون هو 4 . وإلى حد ما يتخذ عددي التناسق 2 و 3 .

إن المركبات ذات التناسق الرباعي ذات أشكال رباعية السطوح ومن أمثلتها المركبان $[Cu(CH_3CsNH_2)_2]Cl, K_3[Cu(CN)_4]$. والمركب البلوري ذو الصيغة الوضعية K_2CuCl_3 يتألف من سلاسل أنيونية $(CuCl_3)_n^{2n-}$ تتألف من وحدات رباعية السطوح . وفي كل وحدة تترسب ذرات الكلور في أركان رباعي السطوح وكل شكل رباعي السطوح يشترك بذرتي كلورو مع الأشكال المجاورة .

وللفضة بحالة التأكسد +1 مركبات كثيرة جداً بسيطة ومعقدة . وكثير من مركباتها البسيطة قليل أو غير قابل للذوبان في الماء . ومن أملاحها الذائبة نترات الفضة وفلوريدها وكلوراتها وبركلوراتها . ومن الأملاح القليلة الذوبان في الماء كبريتات الفضة نتريتها وخلاتها . ويترسب أوكسيد الفضة Ag_2O عند إضافة قاعدة قوية إلى أملاح الفضة :



$$2Ag^+ + 2OH^- \longrightarrow Ag_2O + H_2O$$

وهذا الأوكسيد ذو خصائص قاعدية ، وهو سريع الذوبان في الاحماض . هاليدات الفضة باستثناء فلوريد الفضة ، غير قابلة للذوبان في الماء . يحضر فلوريد الفضة من تفاعل حامض الهيدروفلوريك مع أوكسيد الفضة . أما بقية هاليدات الفضة فتحضر بواسطة تبادل الجذور .

وهي سريعة التأثر بالضوء حيث تتجزأ وتعاني إختزالاً إلى عنصر الفضة . وتعد نترات الفضة من أهم أملاح الفضة ، وهي تحضر من تفاعل الفضة مع حامض النيتريك ويجري بعد ذلك بلوراتها من المحلول المائي . يعد محلولها المائي متعادل من حيث التأثير :



$$2AgNO_3 + H_2O \longrightarrow Ag_2O + 2HNO_3$$

وذلك بسبب تكون الأوكسيد Ag_2O ذي الخصائص القاعدية القوية ، وحامض النيتريك .

ويكـــون أيـــون Ag^+ معقـــدات مـــع الأمونيـــا والبيريـــدين والثايويوريا والهالوجينـــات ، وأيـــون الهيدروكســـيد . ومـــن أمثلـــة هـــذه المعقدات $Ag(NH_3)_2^+$, $AgCl_2^-$, $Ag(OH)_2^-$, $Ag(CN)_2^-$.

إن هذه المعقدات ذات شكل خطي تكون الفضة مع الثايواسيت أميـــد معقداً صيغته $[Ag(SCNH_2CH_3)4]Cl$ وهو معقـــد ربـــاعي الســـطوح . والفضة أيضاً رباعية التناسق في المعقدات البلورية ذات الصـــيغ الوضـــعية Cs_2AgCl_3, K_2AgI_3, $(NH_4)_2AgI_3$.

وتتألف هذه المعقدات من الوحـــدات AgX_4 الرباعيـــة الســـطوح . تشارك كل وحدة من هذه الوحدات بذرتي هالوجين مع الوحدات المجاورة ، وتنتج من ذلك سلاسل أنيونية صيغتها $[AgX_3]_n^{2n-}$.

ويعرف للذهب بحالة التأكسد +1 المركبات البسيطة $AuCN$, Au_2S, $AuCl$, $AuBr$, AuI . ويعرف لـــه أيضـــاً عـــدد مـــن المعقـــدات مثـــل $K[Au(CN)_2]$, $Ns_3[Au(S_2O_3)_2]$.

ويحضـــر المركبـــان $AuCl$, $AuBr$ مـــن تســـخين مركبـــات الذهب لحالة التأكســـد +3 . يتجـــزأ أيوديـــد الـــذهب AuI_3 عنـــد درجـــة حرارة الغرفة ليعطي الأيوديـــد AuI جميـــع هـــذه الهاليـــدات ذات قابليـــة ذوبان منخفضة في الماء .

" الأسئلـــــة "

1- ماذا يعني مصطلح " التجزؤ النسبي " ؟ أعط أمثلة .

2- ما هي أهم حالات التأكسد لعنصري التيتانيوم والفناديوم . قارن بين لستقرارية حالات التأكسد المتشابهة .

3- قارن بين ثبات حالات التأكسد المختلفة لعنصر الكروم .

4- ماهو سلوك أيون ثنائي كرومات في كل من المحلولين الحامضي والقاعدي ؟

5- ماهو سلوك أيون البرمنجنات في كل من المحلولين الحامضي والقاعدي ؟

6- ماهو سلوك أيون المنجنات في كل من المحلولين الحامضي والقاعدي ؟

7- قارن بين سلوك الأكاسيد البسيطة لعناصر السلسلة الإنتقالية الأولى .

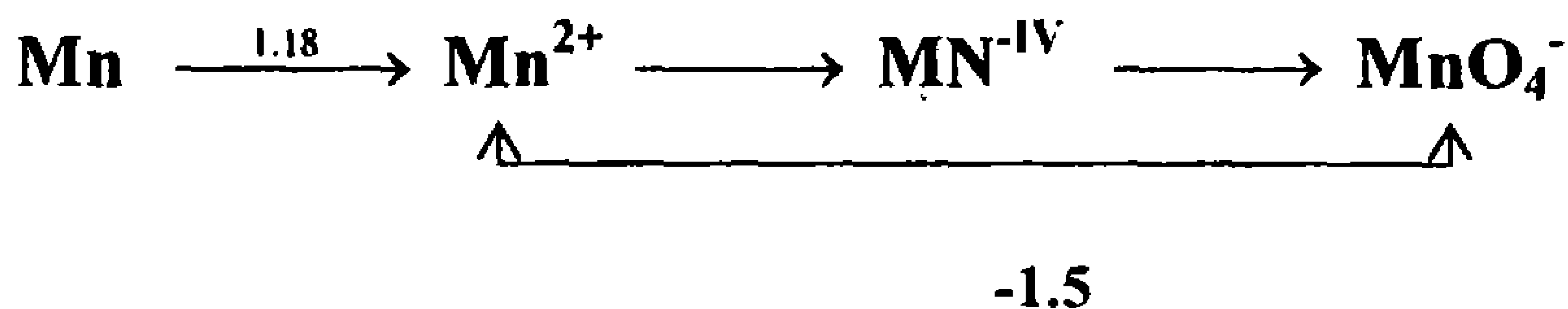
8- قارن بين سلوك الأكاسيد في أعلى حالات تأكسد عناصر السلسلة الإنتقالية الأولى .

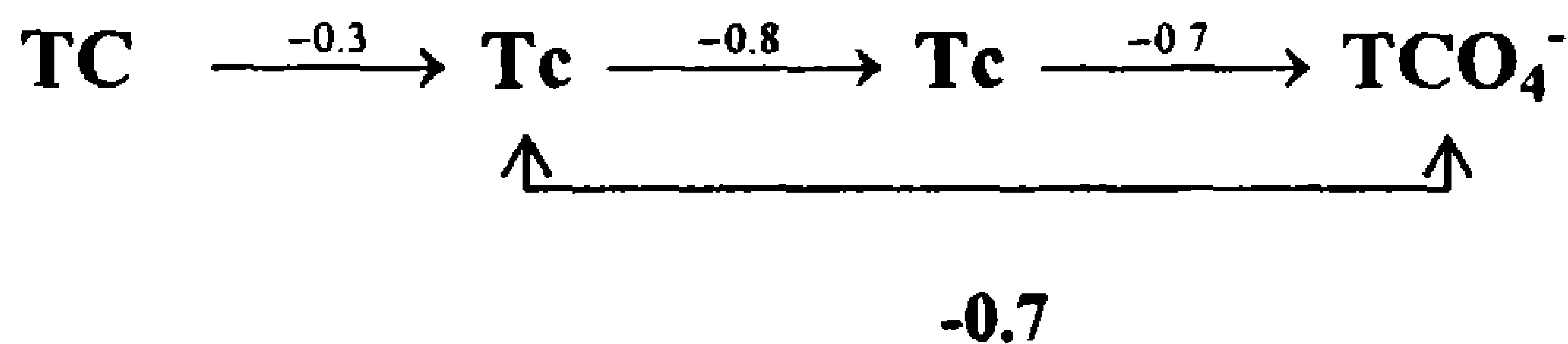
9- ما هي مبررات اعتبار فلز النحاس من الفلزات الإنتقالية ؟

10- ما هي السمات التركيبية للأكاسيد Mn_2O_7, Mn_3O_4, MnO_2, CrO_3, CrO_2, TiO_2 ؟

11- ما هي الأيسومرات الممكنة للمعقد $[Co(en)_2(SCN)_2]^+$ أعط اسم كل منها .

12- لديك جهود التأكسد الآتية في الوسط الحامضي







(أ) ما هي حالة التأكسد التي يعاني بها أحد هذه العناصر تجزؤ لا نسبياً ؟

(ب) أي الأكاسيد MO_4^- هو العامل المؤكسد الأقوى ؟

(ج) هل يستطيع الزنك أن يزيج من أحد أملاح Mn^{II} ؟

13- لديك المعلومات الأتية :

1- $[Ag(CN)_2]^-$ K = 1×10^{21} mol^{-1} dm^3

2- $[Ag(NH_3)_2]^+$ K = 1.7×10^7 mol^{-1} dm^3

ما هي الليجاندات التي يسهل إزاحتها بواسطة الليجاند الأخرى ؟

NH_3 تزاح بواسطة CN^- وذلك لأن ثابت تكوين المركب 1 أكبر بكثير من ثابت تكوين المركب 2 . إن المركب 1 أكثر استقراراً من المركب 2 .

14- يسهل الحصول على Mn^{2+} من إختزال حالات التأكسد الأعلى في محيط حامضي ، ولكن يصعب أكسدة Mn^{2+} علل ذلك . " بسبب غلاف d نصف الممتلئ في Mn^{2+} .

الباب الخامس
الانتقالات الالكترونية والخصائص المغناطيسية للعناصر الانتقاليـة

الباب الخامس

الانتقالات الالكترونية والخصائص المغناطيسية للعناصر الانتقالية

مقدمة :

وجد أن حزم الامتصاص فى أطياف معقدات العناصر الانتقالية فى المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية لا يعزى جميعها إلى انتقالات d-d ، إذ أن حزم نقل الشحنة **Charge transfer** يمكن أن تظهر أيضا فى هذه المنطقة وخاصة عند النهاية ذات الطاقة العالية ونظرا لكون الامتصاص فى حزم نقل الشحنة أكثر شدة من امتصاص **d-d** .

ويحدث فى بعض الأحيان أن حزم نقل الشحنة تحجب **mask** حزم انتقالات **d-d** وبالنسبة لايون حر معين تعد الانتقالات التي تتضمن تبدلا فى التعددية **multiplicity** وكذلك الانتقالات بين حالات تتصف بنفس القيم للعددين الكميين **n,l** وتعد هذه الانتقالات محضوره **forbidden** .

وبالنسبة لمعقد معين يمتلك مركز تناظر **center of symmetry** تعد انتقالات **d-d** محضورة حسب قاعدتي الانتفاء السابق ذكرها . وتوصف مثل هذه الانتقالات بأنها محضورة وفقا للتعددية ومحضورة وفقا لقاعدة لابورت **Laprte** . وهذه الانتقالات ، لهذه الأسباب ، نادرة جدا وان الامتصاص الناتج عنها ضعيف للغاية .

أما بالنسبة لمعقد معين يفتقر إلى مركز تناظر فان قاعدة لابورت في هذه الحالة يبطل تأثيرها. وعلى هذا الأساس تلاحظ معقدات رباعية السطوح مثل $[CoCl_4^{2-}]$ ذات ألوان اشد كثافة بكثير من معقدات ثمانية السطوح مثل $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.

ويمكن في حالة أيون d^7 مثل $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ذي التركيب الالكتروني $(t_2g)^5\ (e_g)^2$ أن يرقى **promote** إلكترون من احد مدارات t_2g إلى احد مداري e_g دون الإخلال بقاعدة الانتفاء الخاصة بالبرم غير أن مثل هذه الترقية غير ممكنة في ايون d^5 ذي البرم العالي مثل $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$.

وهكذا فعلى الرغم من أن محلولا يحتوي على الايون $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ يبدو ذا لون شاحب إلا أن محلولا يحتوي على الايون $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ فهو عديم اللون تقريبا .

وتبين أن الامتصاص الضعيف للايون $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ يعزى إلى حصول انجراف قليل في مركز التناظر نتيجة الاهتزازات التي تحصل ضمن الايون مما يقلل من تأثير قاعدة لابورت.

الأطياف الالكترونية :-

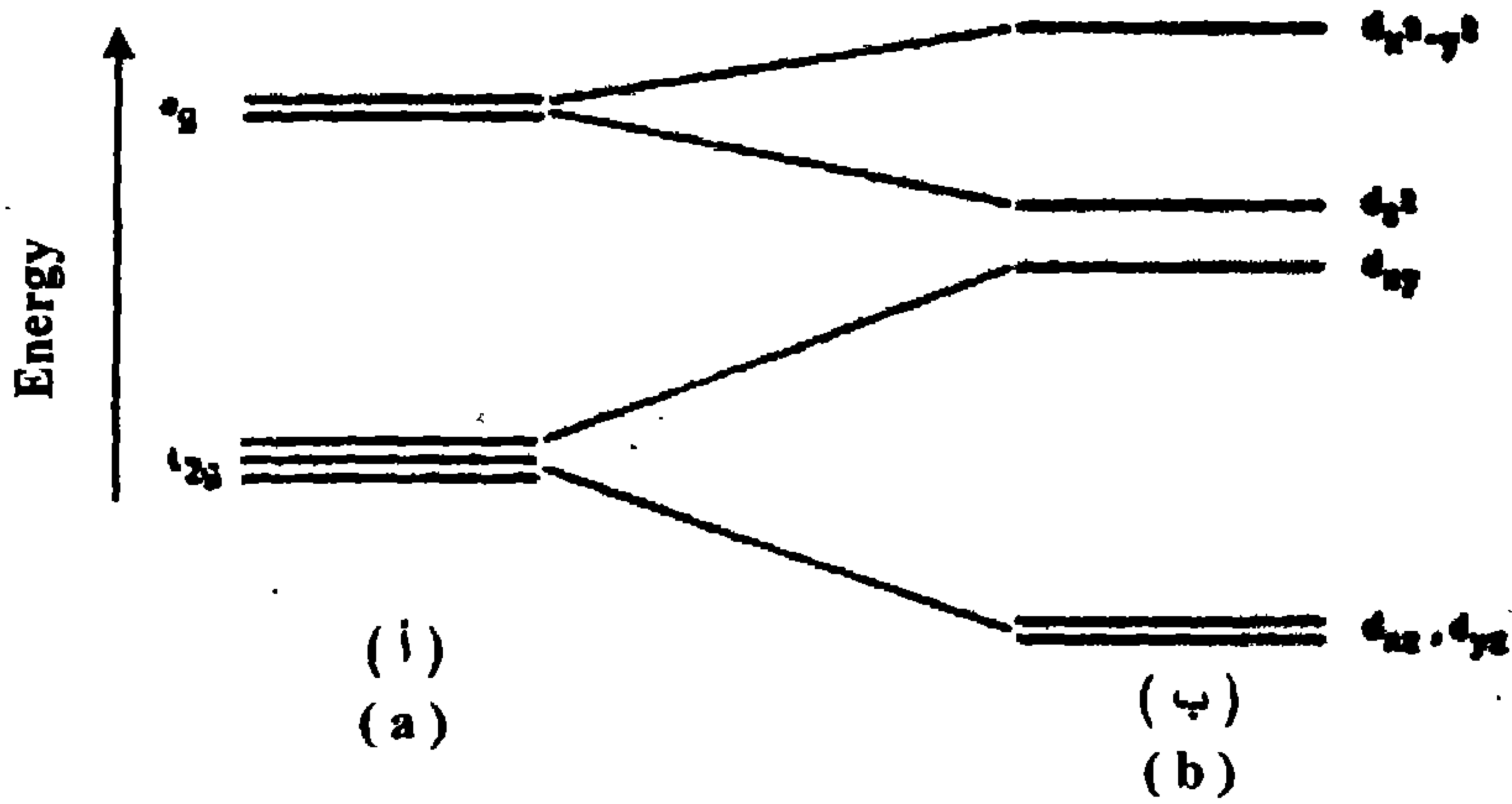
انتقالات d-d :-

لو تصورنا احد ايونات d^1 موضوعا في بيئة ثمانية السطوح فان تركيب حالة السكون هو $(t_{2g})^1$ وان دالة الموجة الالكترونية توصف بالرمز $^2T_{2g}$. وهذا الوصف يماثل رمز حالة السكون ^2D للايون الحر.

أما التركيب الالكتروني لحالة الإثارة الضمنية (ضمن مدارات d) فهو $(eg)^1$ ويوصف بواسطة الرمز ^2E_g . وفي هذه الحالة نجد انتقالا الكترونيا أو امتصاصا واحدا يتفق مع الانتقال الالكتروني .

$$^2E_g \longleftarrow {}^2T_{2g} \longleftarrow eg^1 \longleftarrow t_{2g}{}^1$$

وإذا ما وضع ايون d^1 في بيئة رباعية **tetragonal environment** حيث تقع الطاقات النسبية للمدارات d كما في الشكل التالي فان التركيب الالكتروني لحالة السكون سيصبح eg^1 (أو مدارا **dxz , dyz**). نتوقع لهذا الايون في هذه البيئة ثلاث حالات إثارة.



انفصام طاقة مدارات d (أ) في بيئة ثمانية سطوح

(ب) في بيئة رباعية سطوح

ونجد أن التراكيب الالكترونية لحالات الإثارة الثلاث $(b_{2g})^1$ أو $(d_{xy})^1$ و $(a_{1g})^1$ و (dz^2) و $(b_{1g})^1$ أو $(dx_2\text{-}y_2)^1$ ومن هذه التراكيب الالكترونية نخمن ثلاثة انتقالات الكترونية مختلفة وهى:

$^2B_{2g} \longleftarrow {}^2E_{2g}$

$^2A_{1g} \longleftarrow {}^2E_{2g}$

$^2B_{1g} \longleftarrow {}^2E_{2g}$

أن طاقات هذه الانتقالات تتفق مع فروق الطاقـــة بـــين المســـتويات المبينة فى الشكل السابق ومما تقدم نستخلص بأننـــا نـــتمكن مـــن اســـتعمال مخططات المجال البلوري لتخمين أطياف ايونات d^1 وكذلك ايونات d^9.

نفرض أننا نضع احد ايوناتd^2 فى بيئة ثمانية السـطوح. نحصـــل على الرموز الآتية من التراكيب الالكترونية لحالة السكون وحالتي الإثارة

حالة السكون $(t_{2g})^2$ تعطى الرموز $^1A_{1g}+{}^1E_g+{}^1T_{2g}+{}^3T_{1g}$

حالة الإثارة $(t_{2g})^1(e_g)^1$ تعطى الرموز $^3T_{1g}+{}^3T_{2g}+{}^1T_{1g}+{}^1T_{2g}$

حالة الإثارة $(e_g)^2$ تعطى الرموز $^1A_{1g}+{}^1Eg+{}^3A_{2g}$

كما أن كل طاقم من هذه الرموز سيكون متساوي الانحلال فى حالة عدم وجود تنافر بين الالكترونات . وحقيقة وجود التنافر الالكتروني تعنى أن الترتيبات الالكترونية الخمسة عشر لنظام d^2 أو $(t_2g)^2$ تؤدى إلـــى أربعـــة مستويات طاقة يحتمل أن تعطى عشرة انتقالات الكترونية .

وفـــي هـــذه الحالـــة والحـــالات الأكثـــر تعقيـــدا مـــن نظـــام d^2 يتضح أن مخططات المجال البلورى لوحـــدها لا تكفـــى لتخمـــين أنظمـــة متعددة الالكترونات. وتتضمن الأجزاء الآتيـــة شـــرح المخططـــات التـــي توضح الطاقات النسبية لمختلف الرموز الناتجـــة مـــن انفصـــام الحـــالات فى المجال البلوري.

المجالات البلورية الضعيفة والقوية :-

عندما يكون المجال البلورى ضعيفا ، يمكن اعتبار تـأثيره بمثابـة تشويش يحدث على مستويات طاقة الايون الحر. ويمكن فـى هـذه الحالـة حساب طاقة المستويات الايون الحر ومن ثم ينظر إلى كيفيـة تـأثر هـذه المستويات بالمجال البلورى.

تعرف هذه الطريقة بطريقة المجال الضعيف. تتضمن هذه الطريقـة من حيث التأثير اعتبار التنافر الالكتروني المتبادل أولا ثم ينظر إلى تـأثير المجال البلورى على هذه المستويات.

وعندما يكون المجال البلورى قويا، فقد يؤدى إلى حصـول ازدواج الكتروني. وتحت الظروف بعد المجال البلورى أهم من التنافر الالكترونـي المتبادل لان المجال البلورى تحت هذه الظروف يتغلب على القـوى التـى تحاول الإبقاء على أعلى حالة برم.

طريقـة المجـال الضعيـف :-

نجد فى هذه الطريقة أن تأثير المجال البلورى يعد اقل مـن تـأثير التنافر الالكترونى المتبادل. وتقترن الالكترونات معا لتعطى الرموز الطيفية المختلفة للأيون الحر.

وإذا ما وضع الايون الحر الآن فـى مجـال بلـورى قـد يرفـع انحلال **degeneracy** الرموز الطيفية جزئيا أو كليا لتعطى رمـوزا أخـرى توصف أو تمثل بدلالة رموز نظريـة المجموعـة **group theory** وهـذه التمثيلات معطاة للحالات **G,F,D,P,S** فى مجال مكعبى فى الجدول التالى:

الحالة	الرموز الناتجة في المجال البلوري
S(1)	A_1g
P(3)	T_1g
D(5)	$T_2g + Eg$
F(7)	$A_2g + T_2g + T_1g$
G(9)	$A_1g + Eg + T_1g + T_2g$

وليس لانفصام الحالات علاقة بتعدديتها . فعلى سبيل المثال، ينفصم الرمز **D** فى المجال الثمانى السطوح إلى $Eg + T_2g$ وبصورة عامة يعبر عن الانحلال المدارى لكل رمز طيفى بالعلاقة $2L + 1$ وبذلك فان مجموع الانحلالات المدارية لرموز مجموعة النقطة المشتقة من رمز طيفي معين يجب أن يساوى $2L + 1$.

ويلاحظ عدد الانحلال مكتوبا داخل أقواس فى الجدول السابق أن كيفية رفع إحلال رمز معين فى مجال معين هو شئ معروف لدينا، غير أننا لا نعرف التسلسل النسبي لمستويات الطاقة الناتجة . وهذه المعلومات يحصل عليها لأغلب الحالات من طريقة المجال القوى.

طريقة المجال القوى :

يستعمل فى هذه الطريقة المخطط المناسب لانفصام المجال البلورى وتحدد التراكيب الالكترونية الممكنة . فعلى سبيل المثال ، إن إلكترونين فى بيئة ثمانية السطوح يعطيان التراكيب الالكترونية $(eg)^2$، $(t_2g)(eg)^1$ ، $(t_2g)^2$

ثم يحصل على الرموز التى تنشأ عن هذه التراكيب الالكترونية وتحدد تعددية كل رمز .

والرموز التى تشتق بهذه الطريقة وليس طاقات الرموز تتفق بواقع واحد إلى واحد من الرموز المشتقة باستعمال طريقة المجال الضعيف . ومادامت الطريقتان تعطيان نفس الرموز فمن المناسب أن يرسم مخطط العلاقات **correlation diagram** يمثل جانبه الأيسر الرموز الحاصلة باستعمال المجال الضعيف ويمثله جانبه الأيمن الرموز الحاصلة باستعمال المجال القوى ثم ترسم الخطوط الواصلة بين الرموز المشتقة على كل جانب من الشكل .

وبهذه الكيفية من الممكن أن نقرر التراكيب الالكترونية التى ينسب إليها من كل رمز فى المجال الضعيف . وكما سنرى ، أن الرمز فى المجال الضعيف يمكن أن يشمل جمعا خطيا لعدد من التراكيب الالكترونية . أما الرمز فى المجال القوى فيشمل تركيبا الكترونيا واحدا فقط .

والظاهرة الأخيرة تفسر اختلاف الطاقات فى حدود المجالين الضعيف القوى. كما أن منتصف مخطط العلاقة يمثل المنطقة التى تسمى منطقة المجال المتوسط. وطاقات الرموز المتفقة فى هذه المنطقة ستكون نفسها سواء كان حسابها على أساسها المجال الضعيف أم على أساس المجال القوى.

مخططات العلاقة : Correlation Diagrams :-

نظام d^1 :-

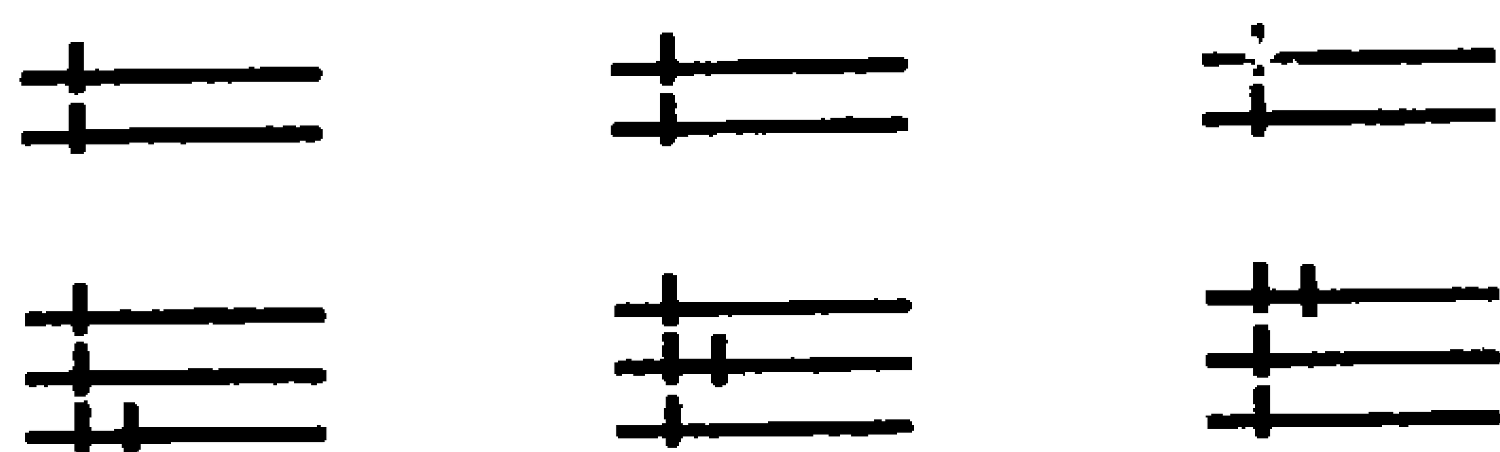
أن إلكترونا واحدا فى مجال ثمانى السطوح يمكن أن يشغل أما احد مدارات t_2g أو احد مدارى eg . المدار ذو الطاقة الأقل يعود لمجموعة

مدارات t_2g والتركيب الالكتروني لحالة السكون هو $(t_2g)^1$ ورمـــز هـــذا التركيب الالكتروني هو ^2T_2g.

يقع مدارا e_g عند طاقة مقدارها 10Dq أعلى من طاقة مـــدارات t_2g وعند وجود إلكترون فى مدار e_g يعطى الرمز 2Eg الذى تفصله عن ^2T_2g طاقة مقدارها 10Dq لاحظ أن مجموع الانحلال المـــدارى للرمـــزين ^2T_2g و ^2Eg هو 2+3 أو 5 وهذا بـــدوره يســـاوى الانحـــلال المـــدارى للرمز ^2D .

وتنفصم فى المجال القوى الحالة ^2D إلى الرمزين ^2T_2g ^2Eg الرمز ذو الطاقـــــة الأقـــــل هـــــو ^2T_2g عنـــــد -4Dq والرمـــــز ^2Eg عنـــــد +6Dq بالنسبة لطاقة الايون ذى الحالة ^2D فى مجال بلورى كروى ونتوقع لهذا التركيب الالكترونـــى انتقـــالا الكترونيـــا واحـــد وهـــو ^2T_2g طاقتـــه تساوى10Dq.

ويعطى التركيب الالكتروني d^6 نفس الرموز لنظام d^1 ولكن بتعددية مختلفة . فالتركيب الالكترونى لحالة السكون هو $(t_2g)^4(eg)^2$ وهو ثلاثـــى الانحلال المدارى لأنه يمكن أن يكتب بثلاث طرق مختلفة.



وعليه فرمز التركيب هو ^5T_2g اما التركيـــب الالكترونـــى لإحـــدى حالات الإثارة فهو $(t_2g)^3(eg)^3$ وهو تركيب ثنائى الانحلال المدارى لأنـــه يمكن أن يكتب بطريقتين مختلفتين.





ورمز هذا التركيب هو ^5Eg كما أن كلا الرمزين ^5T_2g ^5Eg ينتج من انفصام الحالة ^5D فى المجال البلورى. وبالإضافة إلى ذلك، ينتج عن النظام ^6D رموز أخرى غير الرمزين السابقين .

وذلك بسبب التراكيب الالكترونية المختلفة الممكنة وحالات الإثارة المختلفة لكن الرمزين ^5T_2g ^5Eg يمثلان أعلى تعددية الأمر الذى يمكن معه استخدام مخطط العلاقة لنظام d^1 لغرض تخمين الانتقال الالكترونى وطاقته.

فاصل الطاقة بين رموز الايون الحر وسلسة انتشار الشحنة :

أن الرموز التى تنتج من الترتيبات الالكترونية المختلفة التى تتخذها الالكترونات فى أنظمة d^n المختلفة تختلف فى درجات التنافر المتبادل بين الكتروناتها.

ولذلك فان هذه الرموز طاقات مختلفة. قد توصف طاقات هذه الرموز بواسطة وسائط **parameters** تسمى وسائط راكاح **Racah** وهى **C,B,A**. وهذه الوسائط تعد دوالاً لنوع الليجاند والايون المركزى والبنية الفراغية.

ويهتم الكيميائيون عادة بالوسيط أو المعامل **B** لأنه يحدد فاصل الطاقة بين الرموز ذات التعددية القصوى التى يتخذها التركيب الالكترونى للايون الحر . فعلى سبيل المثال ، يتخذ التركيب الالكترونى d^2 رمز حالة السكون**3f** وان احد رموز حالة الإثارة بنفس التعددية هو ^3p.

ولقد وجد من حسابات الميكانيك الكمى أن طاقة حالة السكون ^3F هى A-8B وطاقة حالة الإثارة ^3P هي A+7B وبذلك فان فاصل الطاقة بين هاتين الحالتين هو فرق الطاقة بينهما ويساوى هنا 15B . وكذلك بالنسبة لنظام d^3 فقد وجد أن لرمز حالة السكون ^4f طاقة مقدارها 3A-15B ولرمز حالة الإثارة ^4P طاقة مقدارها 3A، وبذلك فان فاصل الطاقة بينهما يساوى 15B أيضا .

وفى حسابات طاقات الرموز المختلفة التى تنشأ عن انفصام حالة السكون وحالة الإثارة فى المجال البلورى تتخذ طاقة الحالة ^3F أو ^4F مساوية إلى الصفر، وبذلك نعتبر طاقة الرمز ^3P أو ^4P مساوية إلى 15B وهذه الطاقة تعتبر زيادة عن طاقة الحالة ^3F أو ^4F المتخذة صفرا.

ولقد لوحظ أن قيمة B تزداد بازدياد حالة التأكسد وكذلك بازدياد عدد الالكترونات فى غلاف d . ويبدو من هذه الملاحظة أن العامل الرئيسي هو حجم الايون. فكلما كان الايون كبيرا تصبح الإزاحة القطرية radial displacement لغلاف d اكبر وذا يقل التنافر الالكتروني المتبادل.

وبعبارة أخرى، يقل التنافر الالكتروني المتبادل بابتعاد كل الإلكترون عن الإلكترون المجاور ونعلم أن حجم الايون يقل بازدياد عدد الكترونات d .

ونعلم أن حجوم الايونات الحرة لعناصر السلسة الانتقالية الثانية تعد اكبر من الايونات المقابلة من السلسة الانتقالية الأولى . وبذلك يتوقع أن تكون قيم B لعناصر السلسة الانتقالية الثانية اصغر مما عليه فى السلسة الانتقالية الاولى.

وبما أن حجم الايون يرتبط بالشحنة المؤثرة للنواة التـــى تعانيهـــا الكترونات d يلي من ذلك أن B هي ليست مقياسا للحجم وحسب وإنما تعد أيضا مقياسا للشحنة المؤثرة للنواة .

وإذا ما قورنت قيم B لمعقدات العناصر مع قيم B نتيجــة لتكــوين المعقدات أى نتيجة لتكوين روابط M-L.

أن هذه الملاحظة تعنى الإزاحة القطرية لالكترونـــات d تــزداد أى تنتشر الكثافة الالكترونية حول مدارات الليجاند إضافة إلـــى انتشـــارها فـــى مدارات الفلز نفسه وهذه الملاحظة تعنى أيضا بان الشحنة النووية المـــؤثرة التى تعانيها هذه الالكترونات تنخفض.

ولتفســـير هـــذه الملاحظـــة نقـــول : إذا مـــا قامـــت الأزواج الالكترونية الخاصة بالليجاندات باختراق غلاف d الخـــاص بـــالفلز فإنهـــا بهذا العمل تحاول أن تحجب أو تحمى الكترونات d عـــن النـــواة وبـــذا يقل تأثير الشحنة النووية على الكترونات d مما يتيح الفرصة لتوسيع فســـحة انتشار هذه الالكترونات .

ونتيجة لهذا التفسير نتوقع نقصانا فى قـــيم B اى المعقـــدات إذا مـــا قورنت بقيم B للايونات الحرة ويكون هذا النقصان فى قيم B واضحا كلما ازدادت الصفة التساهمية فى الرابطة M-L.

وهنالك تفسير آخر نقدمه على ضوء نظرية المدار الجزئي للترابط التساهمى فى المعقدات الثمانية السطوح .أن الالكترونات فـــى مـــدارى eg تصبح الكترونات نقيضة للترابط (σ) وبذلك ستقضى بعض وقتهـــا علـــى اليجاندات وان الالكترونات فى مدارات π قد تصبح مدارات t_{2g} أو نقيضـــة للترابط وبذلك ستقضى أيضا بعض وقتها على اليجاندات وبعبارة أخرى أن

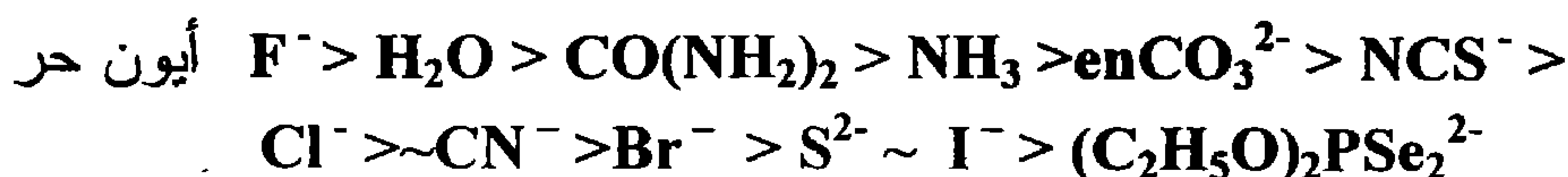
بعض الكثافة الالكترونية من نوع σ , π من الفلز ستنتشر على الليجاندات وهذا الانتشار بدوره سيزيد من الإزاحة القطرية لالكترونات d وبذلك تنقص قيم B. ويمكن التعبير عن مقدار النقصان في قيمة B بدلالة العلاقة :

$$B / B^{\backslash} = \beta$$

حيث $B^{\backslash}$ هى قيمة B فى المعقد و β تسمى نسبة انتشار الشحنة فكلما كان النقصان فى قيمة B كبيرا تكون الصفة التساهمية فى الرابط M-L اكبر وتكون الشحنة النووية المؤثرة على الالكترونات d اصغر.

ويمكن والحالة هذه ترتيب الليجاندات المختلفة حسب تسلسل قابليتها لاختزال التنافر الإلكترونى المتبادل بين الكترونات الفلز ، اى حسب قابليتها لاختزال قيمة β الليجاندات الأيونية مثل ايون الفلوريد، تكون معقدات تصل قيمةβ فيها إلى 1.0 .

فى حين أن الليجاندات التساهمية ، مثل الليجاندات الواهبة عن طريق ذرة الكبريت، تكون معقدات تصل قيمة β فيها إلى ما يقارب 0.29 وسلسلة الليجاندات الناتجة عن هذا الترتيب تسمى **Nephelauxetic** وفى الليجاندات المختلفة تتناقص قيم β حسب التسلسل التالي :



أيون حر $F^- > H_2O > CO(NH_2)_2 > NH_3 > enCO_3^{2-} > NCS^- > Cl^- >\sim CN^- > Br^- > S^{2-} \sim I^- > (C_2H_5O)_2PSe_2^{2-}$

وتكتب هذه السلسة بدلالة الذرة الواهبة بصورة تقريبية كما يأتى :



$F > O > N > Cl > Br > S >\sim I > Se$

ويمثــل الجانــب الأيمــن مــن هــذه السلســلة الليجانــدات ذات القابلية الاستقطابية العاليــة فبالنســبة لليجانــدات معينــة يــزداد نقصــان قيمة B وبالتــالى قيمــة β بازديــاد قاطبيــه ايــون الفلــز أو بازديــاد الصف التساهمية للرابطة M-L.

ويمكن الحصول على قيم β مــن وســيطى انتشــار الشــحنة h_x المميز لليجاندو k_m المميز للفلز وذلك باستعمال العلاقة الآتية :

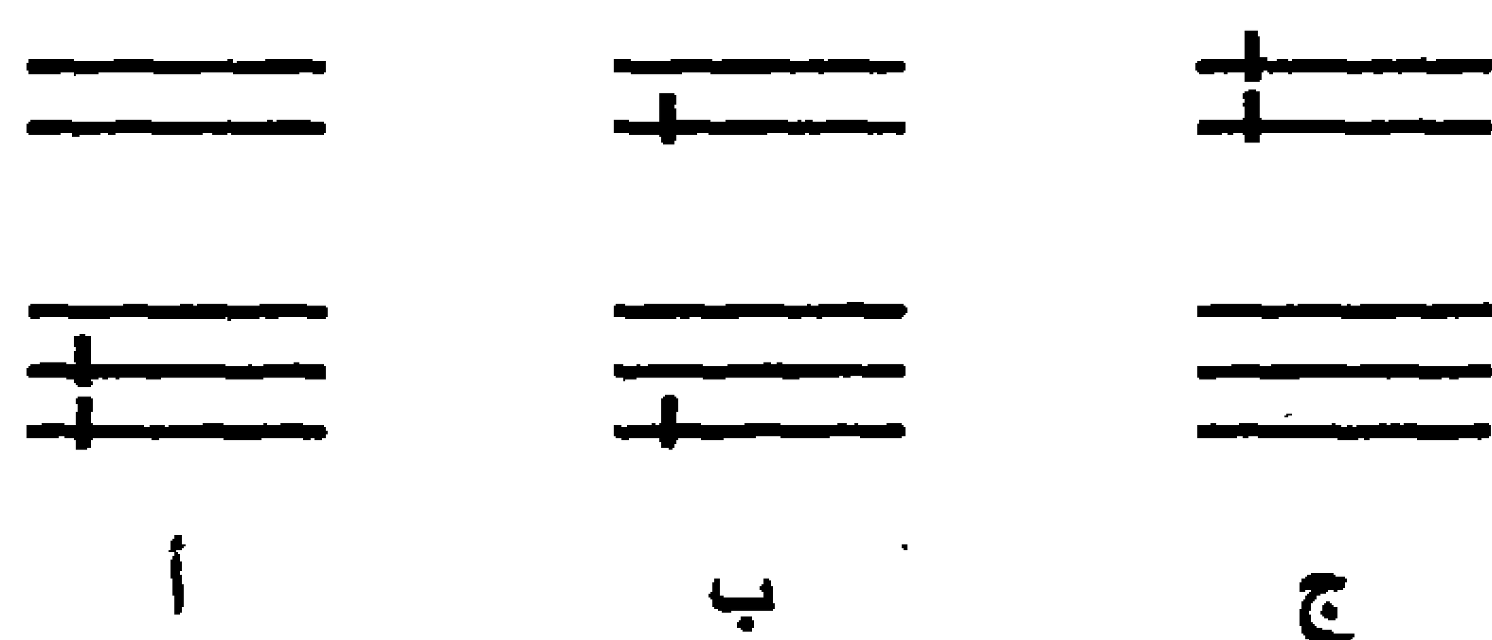
$$1 - \beta = h_x k_m$$

ويمكن الاستفادة من العلاقة الآتية لحساب قيمة B فى حالة الحصول على ثلاث حزم امتصاص للمعقد الفلزى

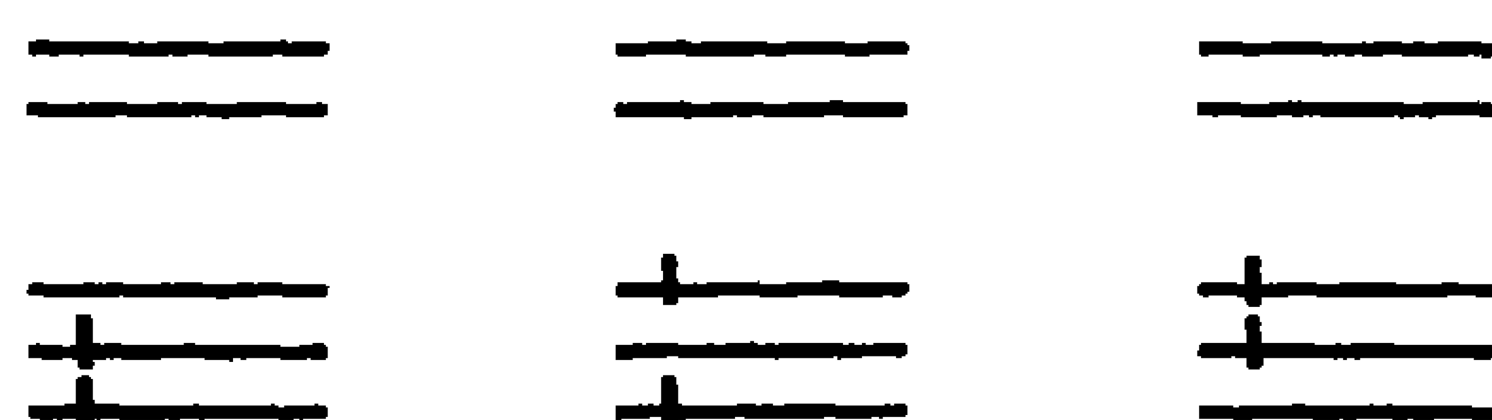
$$15B' = \nu_3 + \nu_2 - 3\nu_1$$

<u>مخــطط العلاقــة لنظــام d^2 :-</u>

وفيما يلي نشتق مخططا بسيطا لرمــوز ايــون d^2 ذات التعدديــة الكبرى (S = 1) نكتب جميع التراكيب الالكترونية لإلكترونين منفردين فى مجال ثمانى السطوح وهذه التراكيب هى للحالتين $(M_S = 1.S = 1)$

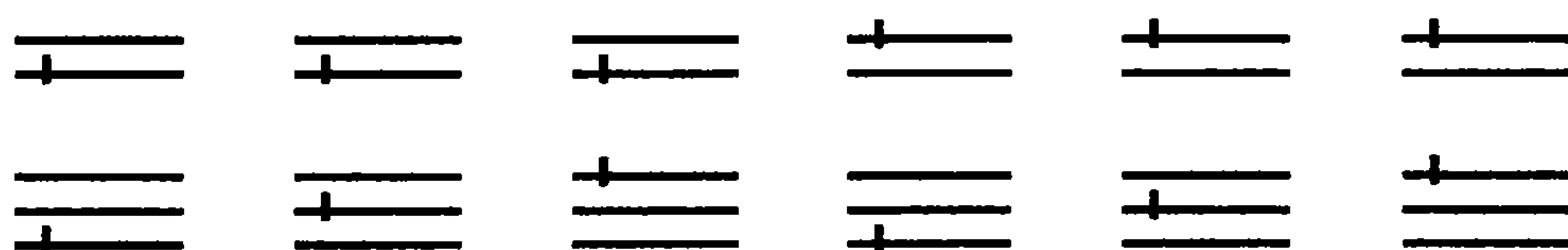


ويتضح أن حالة السكون تمثل بالتركيب (أ) : وهذا التركيب ثلاثى الانحلال المدارى حيث يمكن أن يكتب بثلاث طرق :



وهو لهذا أما أن يمثل بالرمز $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$

فنجد التركيب (ب) : سداسى الانحلال المدارى ، اى ، هو ثلاثــى الانحلال المدارى بالنسبة لمجموعة مدارات T_{2g} وثنائى الانحلال المــدارى بالنسبة لمدارى eg وبهذا يكون الانحلال (2x3) سداســيا ويمكــن كتابتــه بالطرق الست الآتية :



وهو بهذا مثل الرمزين $^3T_{1g}$ $^3T_{2g}$

والتركيب (جـ) : هو عديم الانحلال المدارى نه يكتب بطريقة واحدة فقــط وهو لذلك يمثل بالرمز $^3A_{2g}$. ومن ملاحظة الرموز الحاصلة نجــد أنهــا مشتقة من الحالتين ^3F ^3P .



$$3F \longrightarrow {}^3A_{2g}\ ,\ {}^3T_{1g}\ ,\ {}^3T_{2g}$$



$$2P \longrightarrow P_1$$

وعنــد رســم مخطــط العلاقــة لنظــام d^2 يمثــل مســتوى الرمز (F) T_{1g} بطاقة أدنى من طاقة مســتوى الرمــز (F) T_{2g} وذلــك لان الرمز (F) T_{1g} يشتق مــن التركيــب الالكترونــى $(t_{2g})^2\ (e_g)^0$ وهــو يمثل حالة السكون .

أما الرمز (F) T_{2g} فهو يشــتق مــن تركيــب الكترونــى لإحــدى حالات الإثــارة وهــى التركيــب الالكترونــى (t_{2g}) ونجــد الانتقــالات الالكترونية الممكنة هى :

(أ) فى حدود المجال البلورى الضعيف :

$\gamma_1 = {}^3T_{2g} \longleftarrow {}^3T_{1g}(F)$

$\gamma_2 = {}^3A_{2g} \longleftarrow {}^3T_{1g}(F)$

$\gamma_3 = {}^3T_{1g}(p) \longleftarrow {}^3T_{1g}(F)$

(ب) فى حدود المجال البلورى القوى :

$\gamma_1 = {}^3T_{2g} \longleftarrow {}^3T_{1g}(F)$

$\gamma_2 = {}^3T_{1g}(P) \longleftarrow {}^3T_{1g}(F)$

$\gamma_3 = {}^3A_{2g} \longleftarrow {}^3T_{1g}(F)$

كيفيـــــة حســـاب طاقـــات الرمـــوز :

تتخذ طاقة المستوى ^3F مساوية إلى الصـــفر . وتحســـب طاقـــات الرموز الأخرى نسبة إلى طاقة هذا المستوى (^3F) .

أولا: طاقة $^3A_{2g}$: أن هذا الرمز مشـــتق مـــن التركيـــب الالكترونـــى $(t_2g)^0\ (e_g)^2$. ولهذا فان الطاقة هى : $2x6Dq = 12Dq = 2xE(eg)$

ثانيا : طاقة $^3T_{2g}$: أن هذا الرمز مشـــتق مـــن التركيـــب الالكترونـــى $(t_2g)^1\ (e_g)^1$.

ولهذا فان الطاقة هى $.4D+6Dq = 2Dq = E\ (t_2g) + E(e_g)$

ثالثا : طاقة $3T_{ig}(P)$: لهذا المستوى فى المجال البلورى الضعيف نفـــس طاقة المستوى ^3P (للايون الحر فى مجال كروى) وذلك لأنـــه لـــم يتأثر أو لم ينفصم بواسطة المجال البلورى الضعيف .

أن فاصل الطاقة بين الرمزين ^3P ^3F ولهذا فان المقـــدار $15B$ هـــو طاقة المستوى $3T_{1g}(P)$ نسبة إلى طاقة ^3F المساوية للصفر.

رابعا : طاقة $^4T_{1g}(F)$ يلاحظ أن الخط الواقع على امتداد المستوى ^3F يمثل طاقة الصفر التى أعطيت إلى الرمز ^3F وهو يمثل مركز الثقل أو معدل الطاقة لمختلف الرموز المشتقة من ^3F وهى $^3T_{1g}(F), ^3T_{2g}, ^3A_{2g}$.

كما أن هذا المعدل يساوى صفرا إذا ما اخذ بنظر الاعتبار الانحلال المدارى لكل رمز (وهذا الانحلال هو 1.0 للرمز $^3A_{2g}$, 3 للرمز $^3T_{2g}$، 3 للرمز $^3T_{1G}(F)$)

إذا فرضنا أن طاقة $^3T_{1G}(F)$) تساوى x فعند ذلك نحصل على :

$$(1 \times 12)\,Dq + (3 \times 2)\,Dq + 3x = 0$$

$$x = E\ ^3T_{1g}(F) = -6Dq$$

وبعد أن تمكنا من معرفة طاقات الرموز المختلفة فى المجال الضعيف نستطيع أن نحسب طاقة الانتقالات كما ياتى :

$$\gamma_1 = {}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}\ (F)$$

$$E(\quad) = 2Dq - (-6DQ) = 8Dq)$$

$$\gamma_2 = {}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}\ (F)$$

$$E(\quad) = 12Dq - (-6Dq) = 18Dq$$

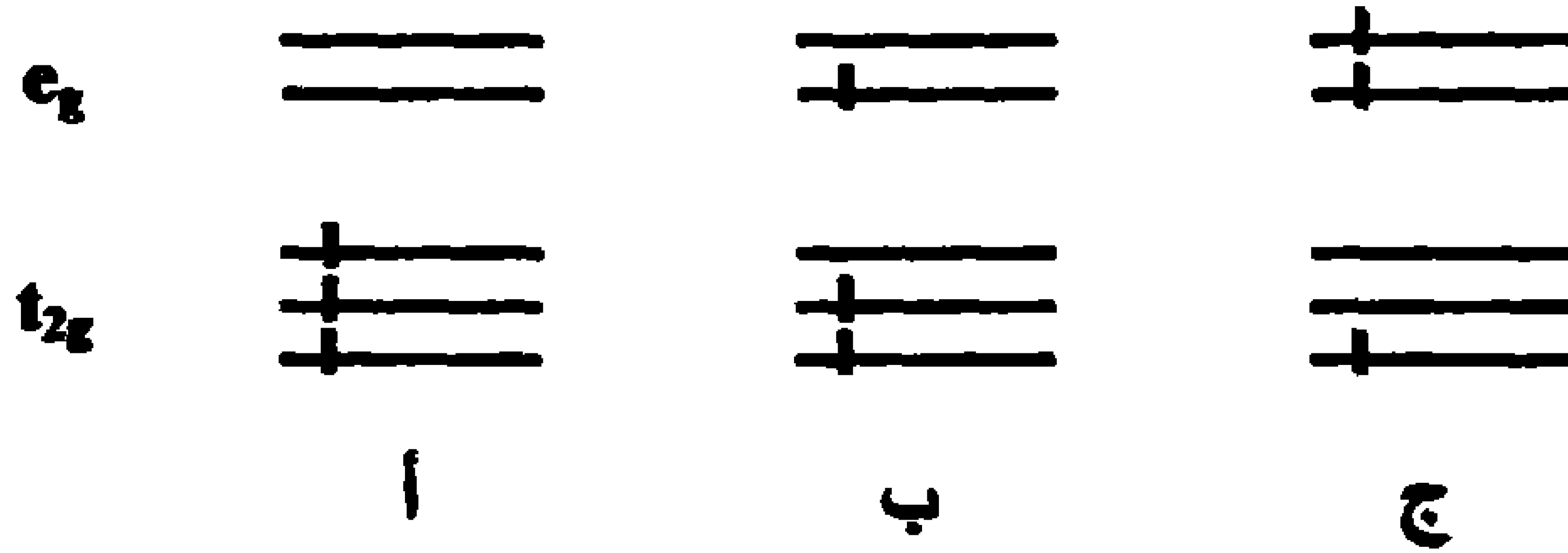
$$\gamma_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$$

$$E(\quad) = 15B - (-6Dq) = 15B + 6Dq$$

يلاحظ أن فاصل الطاقة بين γ_1 , γ_2 هو دائما 10Dq وهو نفس فاصل الطاقة بين t_{2g}, e_g المجال البلورى الثمانى السطوح . وقد يحصل الانتقال γ_2 عند طاقة أعلى من طاقة الانتقال γ_3 وذلك عندما يتحقق الشرط $15B < 12Dq$ وذلك فى المجال البلورى القوى .

مخـطط العلاقــة d3 :-

لنتصور الرموز ذات التعددية الكبرى وهى الرموز التى تتصف بعدد كم البرم الكلى (S =3/2).



فنجد التركيب الالكتروني (أ) يمثل تركيب حالة السكون . وهـى حالة عديمة الانحلال المدارى لأنها تكتب بطريقة واحدة فقط إذا مـا أردنـا الحفاظ على المتطلب(S =3/2).ولذلك فهى تمثل بالرمز $^4A_{2g}$

والتركيب الالكترنى (ب) سداسى الانحلال المدارى ثلاثى الانحلال بالنسبة لمدارات t_{2g} وثنائى الانحلال بالنسبة لمدارى e_g اى انه يكتب بست طرق مختلفة ولذلك فهو يمثل بالرمزين $^4T_{1g}$, $^4T_{2g}$.

اما التركيب الالكترونى (جـ) ثلاثى الانحلال المدارى ويكتب بثلاث طرق مختلفة ، ولذلك فهو يمثل بالرمز $^4T_{1g}$.

أن الرموز الناتجة تخص انفصام الحـالتين ^3F ^3P فـى المجـال البلورى الثمانى السطوح (بنفس طريقة انفصام الحالتين ^3F ^3P لايون d^2)



$$4F \longrightarrow 4A_{2g}, 4T_{1g}, 4T_{2g}$$

وفى حدود المجال البلورى الثمانى السطوح للضعيف نتمكن مـن حساب الطاقات الآتية :

أولاً : طاقة $^4A_{2g}$: أن هذا الرمز مشتق من التركيـــب الالكترونـــى (أ) عديم الانحلال المدارى $t_{2g}{}^{3}e_g{}^0$

$$E(^4A_{2g}) = 3 \times -4Dq = -12\ Dq$$

ثانياً : طاقة $^4A_{2g}$: وهذا الرمز مشتق من التركيب الالكترونى (ب) $t_{2g}{}^2e_g{}^1$

$$E\ (^4T_{2g}) = 2\ (-4Dq) + 6Dq = -2Dq$$

ثالثاً : طاقة $^4T_{1g}$ (F): تحســب بــنفس طريقــة حســاب طاقــة $^3T_{1g}$ (F) لنظام d^2 وهى أن معدل الطاقة لجميع الرموز المشتقة من ^4F يساوى صفرا يؤخذ الانحلال المدارى لكل رمز بنظر الاعتبار.

$$3x + (3 \times -2Dq) + (1 \times -12Dq) = 0$$

$$3x - 6Dq - 12Dq = 0$$

$$3x - 18\ Dq = 0$$

$$x = E\ ^4T_{1g}\ (F) = 6Dq$$

رابعاً : طاقة $^4T_{1g}$ (p): تحسب بنفس طريقة حسابها فى نظام d^2 يلاحظ أنها تساوى15B فى حدود المجال الضعيف.

وبعد معرفة طاقات الرموز المختلفة نتمكن مــن كتابــة الانتقــالات الالكترونية مع طاقتها(فى المجال البلورى الضعيف) كما يأتى:

$\gamma_1 = {}^4T_{2g} \longrightarrow {}^4A_{2g}$	$E(\gamma_1) \approx 10\ Dq$
$\gamma_2 = {}^4T_{1g}\ (F) \longrightarrow {}^4A_{2g}$	$E(\gamma_2) \approx 18D$
$\gamma_3 = {}^4T_{1g}\ (P) \longrightarrow {}^4A_{21g}$	$E(\gamma_3) \approx 12Dq + 15\ B$

وبالنسبة لحزمة الانتقال قد تحجب فى بعــض الأحــوال بواســطة حزمة نقل الشحنة charge transferعند طاقــة عاليــة (تعــزى حزمــة

نقل الشحنة إلى جزيئي يتركز بدرجة أساسـية علـى الفلـز . وتوصـف هذه الحزمة بالانتقال $L \rightarrow M$ الذى تعانى الليجانـد فيـه تأكسـدا ويعـانى الفلز فيه اختزالا).

كما أن لدالتى موجة الرمـزين أو الحـالتين $^4T_{1g}$ (F) و $^4T_{1g}$ (P) نفس التناظر ونفس التعددية . ولذلك ففى حدود المجال البلـوري القـوى . ويمتزجان ليكونان مستويين جديدين احدهما عند طاقة أعلى والآخر عند طاقة اقل مما كانا عليه قبل الامتزاج.

وتتناسب كمية المزج عكسيا مع فرق الطاقة (15B) بين المسـتويين ^4F ^4P ومن نتائج هذا المزج نعتمد طاقات الانتقالات الآتيـة فـى حـدود المجال القوى مفترضين أن كمية المزج تساوىX.

$\gamma_1 = {}^4T_{1g} \longleftarrow {}^4A_{2g}$ $\qquad E(\gamma_1) = 10Dq$

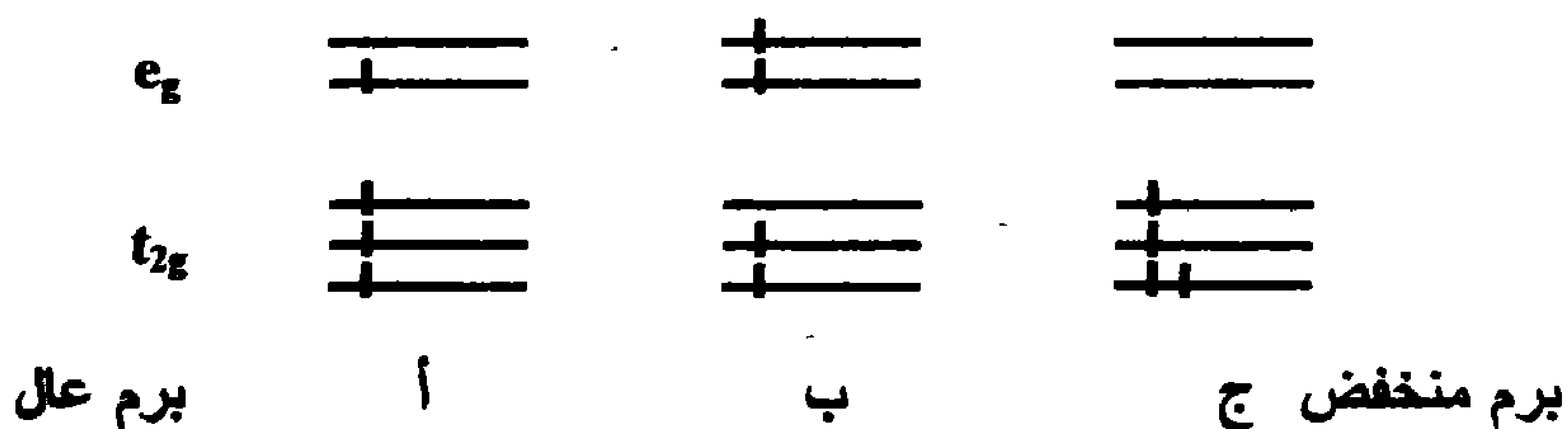
$\gamma_2 = {}^4T_{1g}(F) \longleftarrow {}^4A_{2g}$ $\qquad E(\gamma_2)\ 18Dq - x$

$\gamma_3 = {}^4T_{1g}(P) \longleftarrow {}^4A_{2g}$ $\qquad E(\gamma_3) = 15\,B + 12\,Dq + x$

ومما تجدر ملاحظته أيضا أن مخطط العلاقة لنظام d^3 (الذى يؤدى إلى الحالتين^4F ، ^4P) هو نفسه لنظام d^8 (الذي يؤدي الي الحالتين ^3F , ^3P)

<u>نظـــام d^4 :-</u>

التراكيب الالكترونية الممكنة لنظام d^4 هى :



ينتسب التركيب الالكتروني (أ) إلى الرمز ^5E_g وهو يمثل حالة السكون . التركيب الالكتروني (ب) يمثل إحدى حالات الإثارة وهو ينتسب إلى الرمز $^5T_{2g}$ أن هذين الرمزين يمثلان الحالة ^5D.

والمعقدات الناتجة عن هذين التركيبين الإلكترونين تسمى معقدات البرم العالى. أما التركيب الالكتروني (جـ) فهو يمكن أن يمثل حالة السكون فى المجال البلوري القوى، والمعقدات الناتجة عنه تسمى معقدات البرم المنخفض.

وفى حدود المجال الضعيف نتوقع حصول انتقال الكتروني واحد $^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$ طاقته تساوى 10Dq ومخطط العلاقة لهذا النظام هو معكوس مخطط العلاقة لنظام d^1 .

نظـام d^5 :-

هنالك تركيب الكتروني واحد ممكن لحالة السكون ذات البرم العالى وهو $(t_{2g})^3\ (e_g)^2$ (البرم الكلى $s = 5/2$) وهذا التركيب الإلكترونى هو عديم الانحلال المدارى لأنه يكتب بطريقة واحدة فقط (اى تتخذ الالكترونات برما متوازيا فى جميع مدارات d الخمسة).

كما أن هذا التركيب الالكتروني يمثل غلافا نصف ممتلئ ذا تناظر كروى لا يتأثر بجميع عمليات المجموعة O_h ولذلك فهو ينتسب إلى الرمز $^5A_{1g}$ وهذا الرمز مشتق من الحالة ^6S للايون الحر.

وفى المجال البلوري الضعيف تعد جميع الانتقالات الالكترونية من حالة السكون ^6S أو ممنوعة وفقا لاعتبارات البرم، وذلك لان هذه الحالة

عديمة الانحلال ولا تتأثر بالمجال البلورى، اى لا تنفصم إلى رمــوز ذات تعددية متشابهة .

وإذا ما ظهرت مثل هذه الانتقالات المحظورة فهـى عــادة تكــون ضعيفة جدا . ومثل هذه الانتقالات الضعيفة تفسر على سبيل المثــال اللــون الشاحب جدا لأملاح Mn^{2+} $(d)^5$ ذات البرم العالي.

كما أن الأطياف التى تلاحظ لنظام d^5 هى في العادة تخص ترتيبات الكترونية أخرى ذات تعددية اقل مــن 6 ، وهــذه التراكيــب الالكترونيــة مثل $(t_{2g})^3(e_g)^3(t_{2g})^2$, $(e_g)^1(t_{2g})^4(e_g)^2$.

وتؤدى هذه التراكيب الالكترونية إلى حالات ذات تعدديــة رباعيــة $(S = 3/2)$ وهى حالات $^4P, ^4D, ^4G$ تنفصم هذه الحــالات فــى المجــال البلوري إلى الرموز الخاصة بها وتحصل الانتقالات الالكترونية بــين هــذه الرموز والأطياف الناتجة عن هذه الانتقالات معقدة .

<u>نظــــام d^6 :-</u>

فى المعقدات ذات البرم العالي لهذا النظام أي فى المجال البلــوري الضعيف، لدينا التركيب الالكترونى لحالــة الســكون $(S = 2)$ $(t_{2g})^4$ $(e_g)^2$ وهذا التركيب الالكترونى ثلاثى الانحلال المدارى وهو ينتسب إلــى الرمــز $^5T_{2g}$ وحالة الإثارة التى تعطى نفس التعددية هــى $(S = 2)$ $(t_{2g})^3$ $(e_g)^3$ وهذا التركيــب الالكترونـــي ثنــائي الانحــلال المــدارى وينتســب إلــى الرمز ^5E_g .

أن هذين الرمزين(^5E_g, $^5T_{2g}$) يشتقان من الحالة ^5D للايون الحــر عند وضعه فى مجال بلوري ثمانى السطوح. ينسجم نظام d^6 فــى المجــال

البلورى الضعيف ويتبع نفس مخطط العلاقة الذى شرحناه للنظام d^1 مع الاختلاف الواضح بتعددية النظامين .

وبعبارة أخرى ، نتوقع لنظام d^6 فى المجال البلوري الضعيف انتقالا الكترونيا واحدا هو ^5E_g, $^5T_{2g}$ يعطى كل من المركبين $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ وكلاهما نظام d^6 حزمة امتصاص واحدة فى المجال البلورى الضعيف وهى عند $8300\ Cm^{-1}$ للمركب الأول وعند $10400\ Cm^{-1}$ للمركب الثانى .

وفى المجال البلوري القوى تتخذ حالة السكون التركيب الالكتروني $(t_{2g})^6\ (e_g)^0$ وهو تركيب عديم الانحلال المدارى حيث جميع الالكترونات فيه مزدوجة $(S = 0)$ ينتسب هذا التركيب الالكترونى إلى الرمز $^1A_{1g}$.

وحالة الإثارة $(t_{2g})^5\ (e_g)^1$ التى لها نفس البرم $(S = 0)$ ونفس التعددية تعد سداسية الانحلال المدارى وتنتسب إلى الرمزين $^1T_{1g}$ $^1T_{2g}$.

وهنالك حالة إثارة أخرى $(t_{2g})^5\ (e_g)^1$ وتعطى برما مقداره $(S = 1)$ وهى تنتسب إلى الرمزين $^3T_{1g}$ $^3T_{2g}$ وطبيعي أن الانتقالات المسموحة هى التى تتم بين رموز ذات تعددية متشابهة. وهكذا نتوقع لهذا النظام فى المجال البلوري القوى انتقاليين هما كما يلي :

$$\gamma_1 = {}^1T_{1g} \longleftarrow {}^1A_{1g}$$

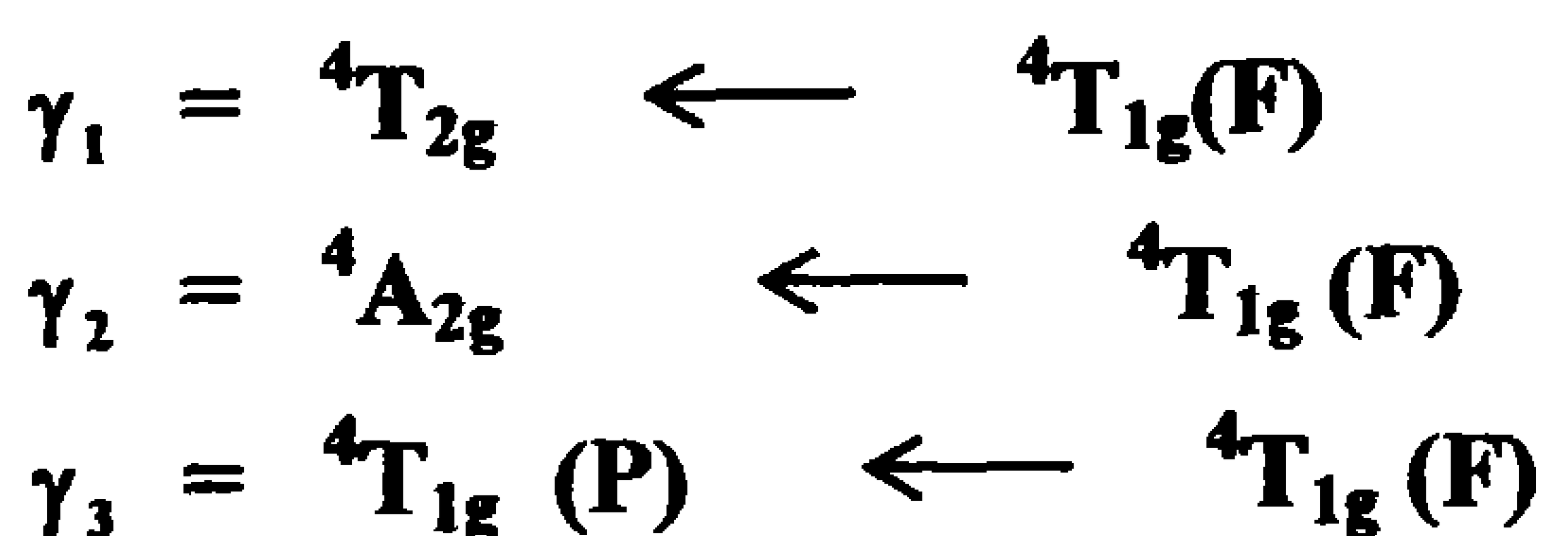
$$\gamma_2 = {}^1T_{2g} \longleftarrow {}^1A_{1g}$$

وهذا ما يلاحظ فعلا لبعض معقدات Co^{3+}, Fe^{2+} فى المجال البلوري القوى تجد فى هذا الجدول أمثلة لبعض المعقدات .

$[Fe(o\text{-}phen)_3]^{2+}$	12260 سم$^{-1}$	14700 سم$^{-1}$
$[Fe(CN)_6]^{-4}$	31000	37040
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	16500	24700
$[Co(CN)_6]^{-3}$	32400	39000
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	21200	29550

نظـــام d^7 :-

لقد لاحظنا أن نظام d^7 هو نفس نظام d^2 ومعكوس نظام d^3. لدينا في المجال البلورى الضعيف (فى المعقدات ذات البرم العـــالى) التركيـــب الالكترونى $(e_g)^2$ $(t_{2g})^5$ $(S=3/2)$ لحالة الســكون ، وهـــو تركيـــب ثلاثـــى الانحلال المدارى وينتسب إلى الرمز (F) $^4T_{1g}$. نستطيع استخراج طاقة هذه الرموز (التى تشتق من الحالة (^4F) بنفس الطريقة التى اتبعناها لنظام d^2 يتوقع حصول ثلاثة انتقالات الكترونية .



$$\gamma_1 = {}^4T_{2g} \longleftarrow {}^4T_{1g}(F)$$
$$\gamma_2 = {}^4A_{2g} \longleftarrow {}^4T_{1g}(F)$$
$$\gamma_3 = {}^4T_{1g}(P) \longleftarrow {}^4T_{1g}(F)$$

واعتمادا على قوة المجال البلورى يمكن أن يحصل الانتقـــال عنـــد طاقة اقل من طاقة الانتقال γ_2 عند طاقة أقل من طاقة الانتقـــال γ_3 (فـــى المجال الضعيف) أو عند طاقة أعلى من طاقة الانتقال γ_3 (فـــى المجـــال القوى) وفى بعض الأحيان لا يلاحظ الانتقـــال γ_2 لأنـــه يمثـــل انتقـــال الكترونيين $(S = 3/2)\ (t_{2g})^5(e_g)^2 \leftarrow (S = 3/2)\ (t_{2g})^3\ (e_g)^4$ وهو أما أن يكون ضعيفا أو يحجب بواسطة احد انتقالات الشحنة .

نظـــام d^8 :-

يتبع نظام d^8 نفس نمط الحالات الناتجة فـــى نظـــام d^3 وبـــنفس تسلسل الطاقة للمستويات المختلفة أن رمز حالة السكون هو $^3A_{2g}$ في كـــلا من المجالين الضعيف والقوى . ويلاحظ أن حزمة الانتقال الثانيـــة γ_2 لا تقع مركبات Ni^{2+} ذات التناسق السداسي من أكثر المركبات التي درســت لهذا النظام حيث تقع حزم الامتصاص فى الحدود الآتية تقريبا .

$\gamma_1 = 7000 - 13000 Cm^{-1}$

$\gamma_2 = 11000 - 20000$

$\gamma_3 = 19000 - 27000$

نظـــام d^9 :-

أن رمز الايون الحر لنظـــام d^9 هـــو ^2D والتركيـــب الالكترونـــي لحـــــالة السكون هو $(t_{2g})^6 (e_g)^3$ $(S = 1/2)$ الذي ينسب إلى الرمـــز ^2E_g والتركيب الالكتروني لحالة الإثارة الذى يعطى نفس حالـــة البـــرم ونفـــس التعددية هو $(t_{2g})^5 (e_g)^4$ وهذا ينتسب إلى الرمز $^2T_{2g}$

وبذا يتوقع حصول حزمة انتقال واحدة$^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$ وفاصل الطاقة بين الرمزين يساوى $10Dq$ أن هذا النظام يتبع بالضـــبط نظـــام d^4 أو معكوس نظام d^1.

وتعانى حالة السكون لهذا النظام من انحراف يان – تيللر . وبالنسبة لمركبات Cu^{+2} فى المجال البلورى الثمـــانى الســـطوح التـــى هـــى فـــى العادة خضراء اللون زرقاء نجدها ذات انحـــراف ربـــاعى تحتـــوى علـــى أربع روابط M-L قصيرة فى المستوى YX وربطنا أطـــول تقعـــان عـــل امتداد احداثى Z .

وفى حدود هذا الانحراف تعد الجزيئة بشكل المربع المستوى . وبسبب انحراف يان - تيللر فى حالتى السكون والإثارة تفصم حزمه الانتقال الوحيدة إلى ما لا يقل عن ثلاث قمم لاحظ تسلسل طاقة مدارات d التي توضع فى مجال رباعي لغرض معرفة الانتقالات الالكترونية الممكنة فى هذه البيئة .

نستنتج من الشرح الذى قدمناه عن الأنظمة المختلفة للتراكيب الالكترونية ما يلي :

أولا: أن مخطط العلاقة للحالات ذات التعددية القصوى لأنظمة d^n يكافئ مقلوب مخطط العلاقة لأنظمة d^{10-n} فى البيئة الثمانية السطوح .

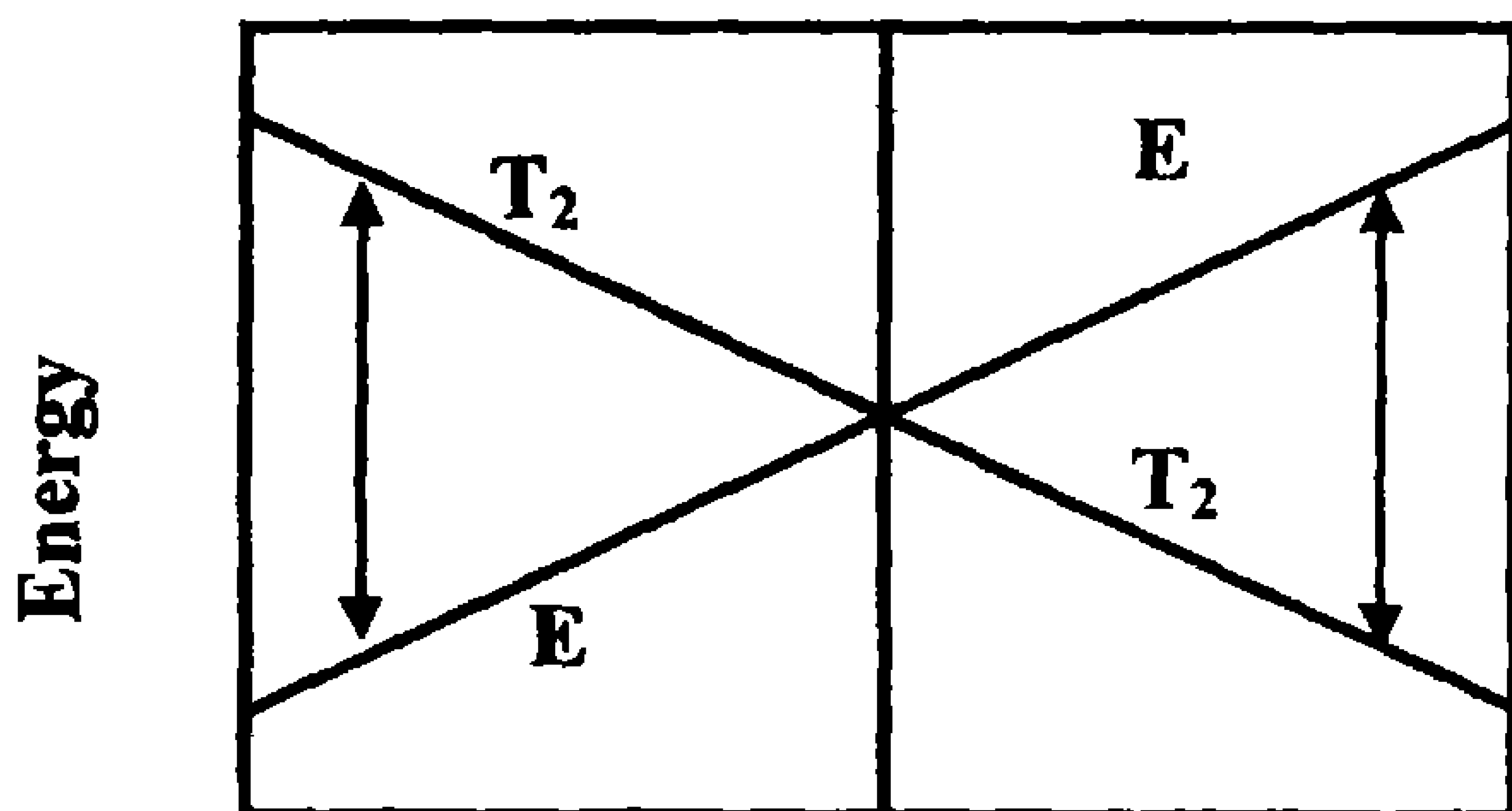
ثانيا : فى حالة $n > 6$ يلاحظ أن أنظمة d^n ذات البرم العالى تكافئ أنظمة d^{n-5}. نبرر هذا الاستنتاج على اعتبار أن دالة موجة المدار لخمسة الكترونات يشغل كل واحد منها احد مدارات d الخمسة تعد ذات تناظر كروى تام ولا تؤخذ بنظر الاعتبار لأغراض حساب التعددية القصوى.

المجال البلوري الرباعي السطوح ومخططات اوركل :-

تنفصم مدارات d فى المجال الرباعي السطوح إلى مجموعتي مدارات e , t_2 حيث للمجموعة الأولى طاقة اقل من طاقة المجموعة الثانية . وهكذا فان رموز التركيب الالكترونى d^1 هى ^2E (الأقل طاقة) T_2 (الأعلى طاقة) ومخطط

العلاقة في هذه الحالة هو معكوس مخطط نظام d^1 فى المجال الثماني السطوح .

من الأفضل أن نقدم هذه المعلومات بدلالة " مخطط اوركل Orgel diagram" المبين فى الشكل التالي .



مخطط أوركل لبعض أنظمة d في المجالين الثماني السطوح والرباعي السطوح

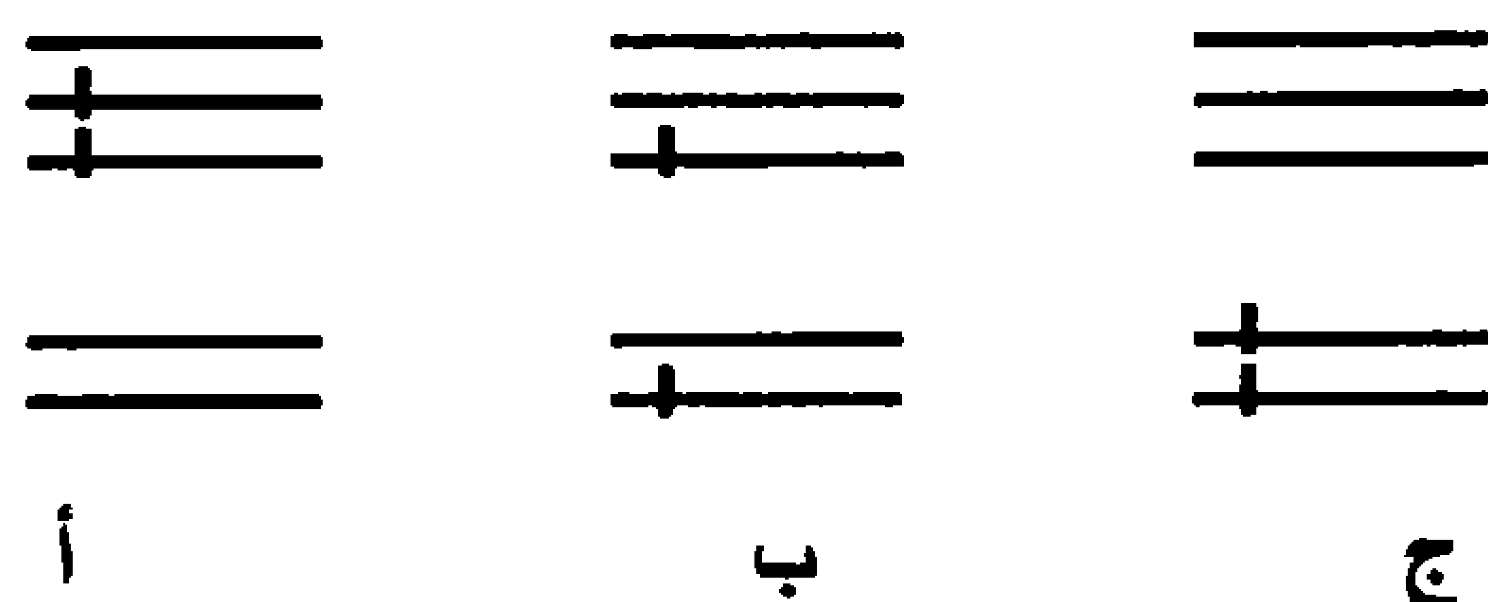
فى الجانب الأيسر لهذا المخطط يزداد المجال البلورى الرباعى السطوح وفى الجانب الأيمن يزداد المجال البلورى الثمانى السطوح .

بما أن مخطط العلاقة لنظام d^9 فى المجال ثمانى السطوح هو معكوس مخطط العلاقة لنظام d^9 فى نفس المجال ، لذا فان مخطط علاقة d^9 فى المجال الرباعى السطوح يشبه مخطط علاقة d^1 فى المجال الرباعى السطوح .

ومن ملاحظة الشكل السابق أيضا يمكن استنباط علاقة مماثلة لنظامين d^4 d^6 وهكذا يستعمل الشكل السابق لمعرفة سلوك

الأنظمة d^1 d^4 d^6 d^9 فى كلا المجالين الرباعى السطوح والثماني السطوح .

يتخذ نظام d^2 فى المجال الرباعى السطوح التراكيب الالكترونية الآتية :

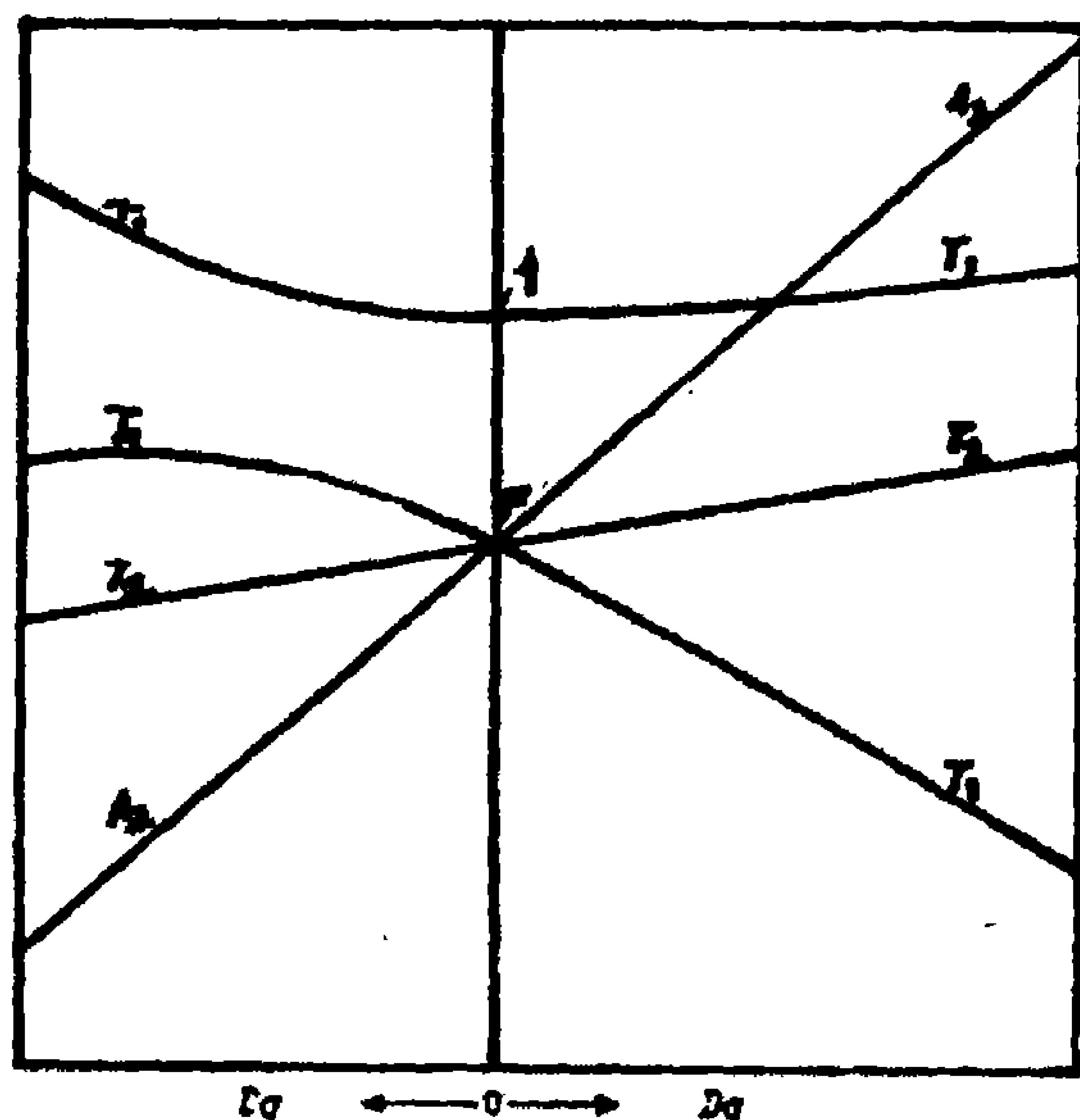


التركيب الالكتروني (أ) يمثل حالة السكون وهو عديم الانحلال المدارى ويعود إلى الرمز $^3A_2$ والتركيب الالكتروني (ب) يمثل إحدى حالات الإثارة وهو سداسي الانحلال المدارى وينتسب إلى الرمزين $^1T_1$ $^3T_2$. والتركيب الالكتروني (جـ) ثلاثي الانحلال المدارى ويمثل حالة إثارة أخرى وينتسب إلى الرمز $^3T_1$.

وهذه الرموز كما لاحظنا فى نظام d^2 فى المجال الثمانى السطوح تعود إلى الحالتين $^3P,^3F$ لكن الرموز (وليس الحالات) فى المجال الرباعى السطوح تمثل معكوس تسلسلها فى المجال الرباعي السطوح . ومعنى ذلك أن حالة السكون لنظام d^2 فى المجال الرباعى السطوح هى $^3A_2$.

بينما نلاحظ أن حالة السكون لهذا فى المجال الثمانى السطوح $^3T_{2g}$ فى المجال (لاحظ أننا فى المجال الرباعى السطوح نهمل كتابة اللاحقة g وذلك بسبب افتقار المجال الرباعى السطوح إلى مركز للتناظر)

يمكن رسم مخطط اوركل لنظام d^2 وهو مبين فى الشكل التالي :



مخطط أوركل d^2 وبعض الأنظمة الأخري في المجالين الرباعية السطوح و الثماني السطوح

يستعمل هذا المخطط أيضا لتخمين سلوك أنظمة d^3،d^7، d^8 في المجالين الرباعية السطوح والثمانية السطوح.

وهكذا نجد أن مخططين من مخططات اوركل يكفيان لتخفيان الانتقالات الالكترونية المسموحة وفقا لاعتبارات البرم في أنظمة d^1 d^2 d^3 d^4 d^6 d^7 d^8 d^9 وذلك فى المجالين الرباعية السطوح والثمانية السطوح .

أما حالة السكون لنظام d^5 المتناظرة كرويا فهي لا تتأثر بنوع المجال . ففى كلا المجالين الرباعية السطوح والثمانية السطوح يكون لنظام d^5 نفس تسلسل مستويات الطاقة .

أطيــاف نقــل الشحنـــة : Charge Transfer Spectra :-

لاحظنا أن العديد من المركبات اللاعضوية المعقدة تكون ملونـــة . وقد عزيت ألوانها إلى مدارات d الممتلئـــة جزئيـــا وحصـــول الانتقـــالات الالكترونية بين هذه المدارات وفقا لقواعد الانتقاء التى مر ذكرها.

وعلى الرغم من ذلك هنالــك كثيــر مـــن المركبـــات اللاعضـــوية ذات ألوان كثيفة وهى لا تحتوتى على مدارات d ممتلئـــة جزئيـــا وان مـــن بين هـــذه المركبـــات مـــا يحتـــوى علـــى مـــدارات d الشـــاغرة كليـــا أو مدارات dالممتلئة كليا .

ونلاحظ على سبيل المثال ايوديد الزئبقيك $(d^2)H_g1^2$ ذا لون أحمـــر آجرى ونلاحظ ايون البرمنجنات (d^0) MnO_4^- ذا لـــون بنفســـجي غـــامق وايوديد البزموث $(d^{10}S^2)BiI_3$ ذا لون احمر برتقالى .

وهذه أمثلة قليلة لمركبات كثيرة من هذا النوع . حيث أن ألوان هـــذه المركبات تنشأ على اقل تقدير ، كنتيجة لامتصاص الضوء الذى يحصل عند انتقال إلكترون أو بالعكس يشار إلى هذه الانتقالات الالكترونية بانتقالات نقل الشحنة من الليجاند إلى الفلز أو من الفلز إلى الليجاند على التوالى.

ومعنى ذلك أن اتجاه نقل الشحنة يعتمد على الطاقة النســـبية وعلـــى أشغال مدارات كل من الليجاند وايون الفلز لا تقتصر هذه الانتقـــالات علـــى ايونات d^0 d^{10} وانما تحدث غالبا فى معقدات العناصر الانتقالية.

ويمتلك بعض الليجاندات غير المشبعة وكـــذلك المتعادلـــة ، مثـــل البيريدين، مدارات نقيضة π ذات درجة معينة من الثبات وهـــى مســـتعدة لتقبل الالكترونات وتوجد ليجندات تحتوى على مدارات رابطة π ذات طاقة

عالية مثل I^- , RO^- وهى مستعدة لوهب الالكترونات إلى ايون الفلز. أن مدارات ايون الفلز وطاقتها ، على العموم ، تعد مستقبلة للالكترونات أكثر من كونها واهبة .

وطبيعي فى هذه الحالة أن يكون نقل الشحنة إلى ايون فلز $L \rightarrow M$ سهلا نسبيا كلما كانت حالة تأكسده عاليه وكلما كانت مداراته الشاغرة المستقبلة للالكترونات ذات ثبات . والعكس صحيح أيضا فى حالة نقل الشحنة من الفلز الى الليجاند $M \rightarrow L$.

وعندما تكون حالة تأكسد الفلز منخفضة أو عندما تكون الكتروناته فى مدارات غير مستقرة ، ففى هاتين الحالتين تنسب الأطياف إلى نقل الشحنة M L كما أن مدارات الفلز الداخلية وهي ذات البرم المنخفض تعد عاملا أساسيا فى حصول انتقال M L وذلك بسب تنافر إلكترون – إلكترون المتبادل بينها .

وتعد عمليات نقل الشحنة عموما ذات طاقة أعلى من طاقة انتقالات المجال البلورى d–d، كما أنها على العموم تحصل فى المنطقة فوق البنفسجية أو في المنطقة الفوق البنفسجية البعيدة. ومع ذلك إذا سهلت أكسدة ايون الفلز وكانت الليجاند على استعداد لتقبل الالكترونات منه .

وإذا كان العكس ، فان انتقالات نقل الشحنة فى هذه الحالات قد تحدث فى المنطقة المرئية، وأطياف نقل الشحنة قد تكون ذات شدة كبيرة بحيث تستطيع أن تغطى أو تحجب في بعض الأحوال انتقالات المجال البلورى الأضعف منها .

ومما يميز انتقالات نقل الشحنة عن أن انتقالات d–d هو أن الأولى ليست محظورة أو ممنوعة وفقا لاعتبارات البرم والتعددية وهى لهذا تعطى

حزم امتصاص قوية يتراوح معامل الإطفاء الجزيئى **molar extinction coefficient** ما بين **500**إلى **2000** فى حيث تقع قيمة معامل الإطفاء الجزيئى لانتقالات **d-d** دون **100** .

أطياف نقل الشحنة $L \rightarrow M$:-

نلاحظ على العموم ثلاث مناطق رئيسية للامتصاص وهي كما يلي :

أولاً : مجموعة من حزم ضيقة تقع ما بين **$30000 Cm^{-1}$-15000** تقريبا وهذه الحزم تعطيها ايونات **(n =4.5)nd^5, nd^4, nd^3** وليس ايونات **nd^6** .

ثانياً : حزمة عريضة قوية تقع ما بين **$45000\ Cm^{-1}$ - 25000** تعطيها سداسي هاليدات ابونات عناصر **5d, 4d**.

ثالثاً: حزمة قوية جدا تقع فوق **$44000\ Cm^{-1}$** .

وقبل أن ندرس كيفية تغير هذا الحزم كدالة لايون الفلز والليجاند، دعنا ندرس شكلا مبسطا لمخطط مستويات طاقة المدارات الجزيئية يضم مدارات الليجاند **π , σ** ويضم مدارات **d** للفلز. وهناك إمكانية حصول أربعة أنواع من الامتصاص حسب تسلسل ازدياد الطاقة

ويمكن أن ترجع مجموعة الحزم الضيقة (ذات الطاقة المنخفضة) إلى الانتقال **1^{Y}** وهو انتقال يتضمن طاقة منخفضة نسبيا . وكون هذه الحزم ضيقة لأنها تتضمن انتقالا بين مدارات تغلب عليها صفات المدارات غير الرابطة **non- bonding** .

أما لماذا لا تعطى ايونات **nd^6** هذه الحزم فذلك لان الالكترونات في **nd^6** تشغل جميع مدارات **$(t_{2g})^6$** وهى لهذا السبب لا تستطيع أن تستوعب إلكترونا آخر يحاول أن يأتيها من الليجاند.

وبالنسبة لسداسى هاليدات عناصر **nd^3 nd^4 nd^5** تزداد طاقة هذا الانتقال للهاليد الواحد (بمثابة ليجاند) بمقدار يتراوح ما بين **6000** الى

$9000Cm^{-1}$ عند التحول من $4d^n$ إلى $5d^n$ كما تزداد طاقة هذا الانتقال مع نقصان حالة تأكسد ايون الفلز . يقع تسلسل طاقة هذا الانتقال بالنسبة لسداسى هاليدات العناصر وفقا للترتيب التالي :

سداسى ايوديدات < سداسى بروميدات < سداسى كلوريدات

وهذا التسلسل ينسجم معه جهود اختزال هذه الهلوجينات

وفى بقية سداسى الهاليدات التى تظهر مجموعة حزمها الأولى عند طاقة عالية، تخصص أيضا للانتقال γ_2 الذى يتم بين مدار π غير الآصرى من الليجاند الى مدار نقيض للترابط σ من الفلز .

ويبين الجدول التالي أمثلة لبعض هذه الانتقالات.

الالكترونات d	الأيون	$\rightarrow t_{2g}$	$\rightarrow e_g$	$\rightarrow e_g$
$4d^4$	$RuCl_6^{2-}$	17150-41000	36000-41000	-
$4d^5$	$RuCl_3^{3-}$	25600-32400	43600	-
	$RuBr_6^{3-}$	19300-27200	35000	-
$5d^6$	$PtCl_6^{2-}$	-	38200	-
	$PtBr_6^{2-}$	-	27000-33300	44200
	PtI_6^{2-}	-	20250-29150	39800-43500

من الليجاندات الأخرى ذات الوهب الجيد التى تعطى انتقالات $L \rightarrow M$ نذكر ليجاندات $SCN^-, OH^-, O^{2-}, S^{2-}$ فبالنسبة للمعقدات الرباعية السطوح التى تكونها بعض ايونات العناصر مع ليجان O^2 تلاحظ علاقة دورية لطول موجة الحزمة الأول لنقل الشحنة وهذه العلاقة نبينها فيما يلي .

حالة التأكسد +7 MnO_4^- TcO_4^- Rro_4^-

V V V

حالة تأكسد +6 CrO_4^{2-} MoO_4^{2-} WO_4^{2-}

V V V

حالة تأكسد +5 TaO_4^{3-} NbO_4^{3-} Vo_4^{3-}

وهذا التسلسل هو نفسه تسلسل القابلية التأكسدية للايونات المركزية.

وفى معقدات d^o (مثل Mno_4^-) حيث الانتقال d-d غير ممكن لعدم توفر الكترونات d تقدر طاقة المجال الليجاندى Δ من أطياف نقل الشحنة فقط . أن اللون البنفسجي لايون MnO_4^- يعزى الى انتقال الشحنة $O^{2-} \rightarrow Mn^{7+}$ وهو انتقال يمكن أن يكون من نوع $\pi \rightarrow t_{2g}(\pi^*)$ وهو انتقال ذو طاقة منخفضة .

أطياف نقل الشحنة M → L :-

ويتوقع أن يحصل امتصاص M → L حين تمتلك الليجاند مدارات نقيضة للترابط مستقرة نوعا ما، وحين تسهل أكسدة ايونات العناصر الانتقالية . يتوفر هذا الشرط فى ليجاندات مثل البريدين والبيرازين ودايبريديل وفينانثرولين . ويتوفر الشرط المفروض على ايون الفلز فى ايونات مثل Ti^{3+}, Fe^{2+}, Cu^+ .

المعقدات الناتجة تعطى غالبا حزما لانتقال الشحنة M → L عند طاقة منخفضة . ولكى تسهل ملاحظة هذه الحزم ينبغى ان تقع عند طاقة اقل من طاقة الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ الذى يحصل فى الليجاند نفسها والا فانها ستحجب من قبل الامتصاص الحاصل فى الليجاند نفسها.

ويعطى ايون Cu^+ مع ليجاند دايبرديل معقدات ذات ألوان اشد من تلك التى يعطيها ايون Ni^{2+} مع نفس الليجاند . وسبب ذلك هو سهولة أكسدة أعلى .

وللسبب نفسه يعطى ايون Fe^{2+}, (برم واطئ) مع ليجاند فينا نترولين . أو مع ليجاند دابيريديل معقدات ذات ألوان اشد (وعند طاقة اقل) من تلك التى يعطيها ايون Co_2 وقد لوحظ أن البريدين يكون

معقـــدات مـــع Ir^{3+} ذات حـــزم امتصـــاص عريضـــة تقـــع مـــا بـــين $29800-$ $35500 Cm^{-1}$ وهــــــى تعـــــزى للانتقـــــال $M \rightarrow L$ اى للانتقال $t^{2g} \rightarrow \pi$.

أن ايون Rh^{3+} الذى يقع فى نفس طائفة Ir^{3+} لا يعطى مثل هـــذه الحزم وذلك لصعوبة أكسدة Rh^{3+} إلى حالة تأكسد أعلى . ومعنى ذلـــك أن Ir^{3+}أكثر استعدادا من Rh^{3+} لنقل الإلكترون إلى الليجاند .

البيرازين بوصفه ليجاند يكون معقدات (مع ايون فلز معين) اشـــد لونا وعند طاقة اقل من تلك المعقدات التى يكونها البريدين مع نفـــس ايـــون الفلز . والتعليل الذى نقدمه هنا هو أن مدارات π^* الشاغرة فى البيرازين تعد أكثر استقرارا من المدارات المماثلة فى البريدين .

ولهذا السبب يكون البيرازيين اكثر تقبلا (من البريدين) للإلكترون القادم من الفلز ، وهكذا يحصل انتقال الشحنة $M \rightarrow L$ (أو $t^{2g} \rightarrow \pi^*$) عند طاقة اقل . لوحظ أن البيرازيين يكون معقدات ملونة حتى مع ايـــون Ni^{2+} الذى تصعب أكسدته .

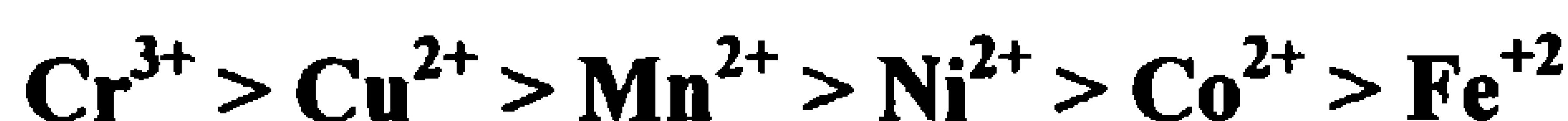
التمييـــــز بيـــن انتقـــالات نقـــل الشحنـــة :-

ونستطيع التمييز بين حزم انتقال الشحنة للانتقاليين $M \rightarrow L$, $L \rightarrow M$ وذلك عن طريق تغير طاقاتها عند تبديل الليجاند او الفلز . فبالنســـبة لفلـــز معين تتناقص طاقة الانتقال $M \rightarrow L$ كلما ازدادت سهولة أكسدة الليجانـــد (فقدان الالكترون).

كما تتناقص طاقة الانتقـــال L M كلمـــا ازدادت ســـهولة اختـــزال الليجاند (اكتســـاب الإلكتـــرون). يمكـــن توضـــيح الملاحظـــة الأخيـــرة

بواسطة معقدات الكوبلت مع ليجاندات بيريدين - N - اوكسيد و 2 - مثيل بيريدين - N - اوكسيد و 4 - نايتروبيريدين - N - اوكسيد.

وبالنسبة لليجاند معينة تتناقص طاقات الانتقال $L \rightarrow M$ بتناقص حالة تاكسد الفلز او بازدياد سهولة تاكسده (فقدان الالكترونات) وباتخاذ حامض بيكولينك اوكسيد **picolinicacid-N-oxide** بمثابة ليجاند، تتناقص طاقة الانتقال $L \rightarrow M$ حسب النظام الاتى :



$$Cr^{3+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{+2}$$

وهذا التسلسل يشير الى ان المعقد الذى يكون Fe^{2+} مع هذه الليجاند يعطى الانتقال $L \rightarrow M$ عند الطاقة الأقل .

الخصائص المغناطيسية : Magnetic Properties :-

العزم المغناطيسى : Magnetic Moment :-

عندما تتعرض مادة معينة الى مجال مغناطيسي (H) تستحث فيها مغناطيسية (I) تدعى نسبة I/H بحساسية الحجم **Volume suscptibilitry (K)** التى يمكن قياسها بتقنيات متعددة من بينها طريقة كيوى **Gouy method** وطريقة فارداى وطريقة **nmr** . ترتبط حساسية الحجم مع الحساسية الغرامية **gramr suscptibilitry (x)** والحساسية المولارية **molar suscptibilitry (Xm)**

$$X= k/d$$

$$Xm=km/d$$

حيث d هى الكثافة، M هو الوزن الجزيئ للمادة، وبالنسبة للمادة البارمغناطيسية تعد الكميات Xm,X,K موجبة .

يحسب العزم المغناطيسي المؤثر **effective magnetic moment** من العلاقة الاتية :

$$\mu_{eff} = 3.83 \quad \sqrt{X_M T}$$

حيث T هى درجة الحرارة المطلقة والكمية الثابتة (2.83) تمثل مزيجا من كميات ثابتة اساسية . ولاغلب المركبات البارمغناطيسية تعد μ_{eff} من الناحية التطبيقة مشابهة للعزم المغناطيسى الحقيقى (μ)، غير أن فروقا صغيرة بينهما قد تحصل فى بعض الاحوال .

أن أهمية μ_{eff} أو μ فى كيمياء العناصر الانتقالية تكمن فى حقيقة إمكانية قياس العزم المغناطيسى نظريا لأغلب المركبات وذلك مع توفر بعض المعلومات حول التركيب الإلكترونى ونوع الترابط.

وفى بعض الأحيان يتغير مقدار العزم المغناطيسى المحسوب نتيجة التركيب المفروض او تغير نوع الترابط وفى مثل هذه الحالات تصبح مقارنة قيم العزم المغناطيسى التجريبى μ_{eff} مع القيم المحسوبة μ ذات أهمية كبيرة فى تشخيص المركبات.

البارامغناطيسية والدايامغناطيسية :-

أن وجود الكترونات منفردة يجعل الذرة او الايون او المركب يسلك بمثابة مغناطيس صغير ، مؤديا الى تكوين عزم مغناطيسى . والمادة المحتوية على مثل هذه الذرات او الايونات تسلك كما لو كانت محتوية على عدد كبير من المغانط الصغيرة .

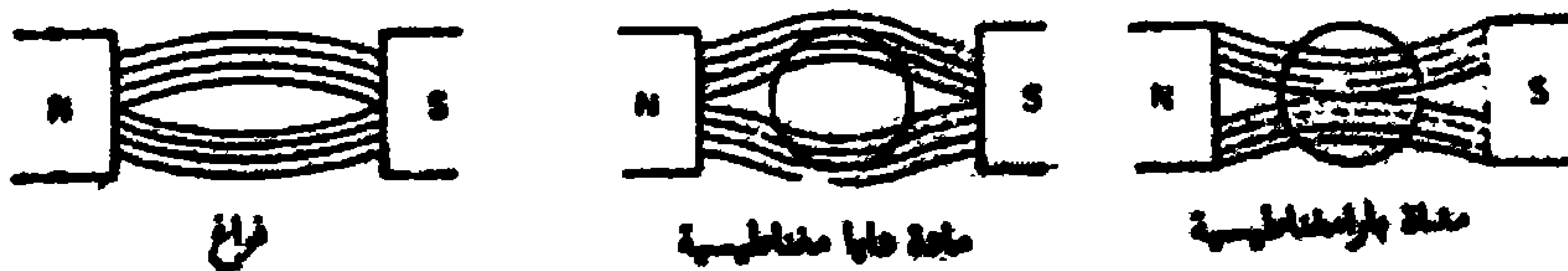
وان تسليط مجال مغناطيسى خارجى يجعل خطوط القوة تسحب خلال هذه المادة .ومعنى ذلك ان مثل هذه المادة يجذب نحو المجال

المغنطيسى . تسمى هذه الظاهرة بالبارامغناطيسية **Paramagnetism** ويقال بأنها ذات صفات بارامغناطيسة .

ان مدى استجابة المادة البارامغناطيسية للمجال المغناطيسي يتناسب مع عدد الالكترونات المنفردة فى جزيئاتها او ايوناتها . وعندما يسلط مجال مغناطيسى على مركب كل الكتروناته مزدوجة يستحث فيه عزم مغناطيسى صغير يعمل باتجاه معاكس لاتجاه المجال المغناطيسى الخارجى .

اى أن هذه المادة تتنافر أو لا تستجيب للمجال المغناطيسى الخارجى. تسمى هذه الظاهرة بالدايامغناطيسية **dimagnetism** وان هذا التأثير اضعف بكثير من البارامغناطيسية.

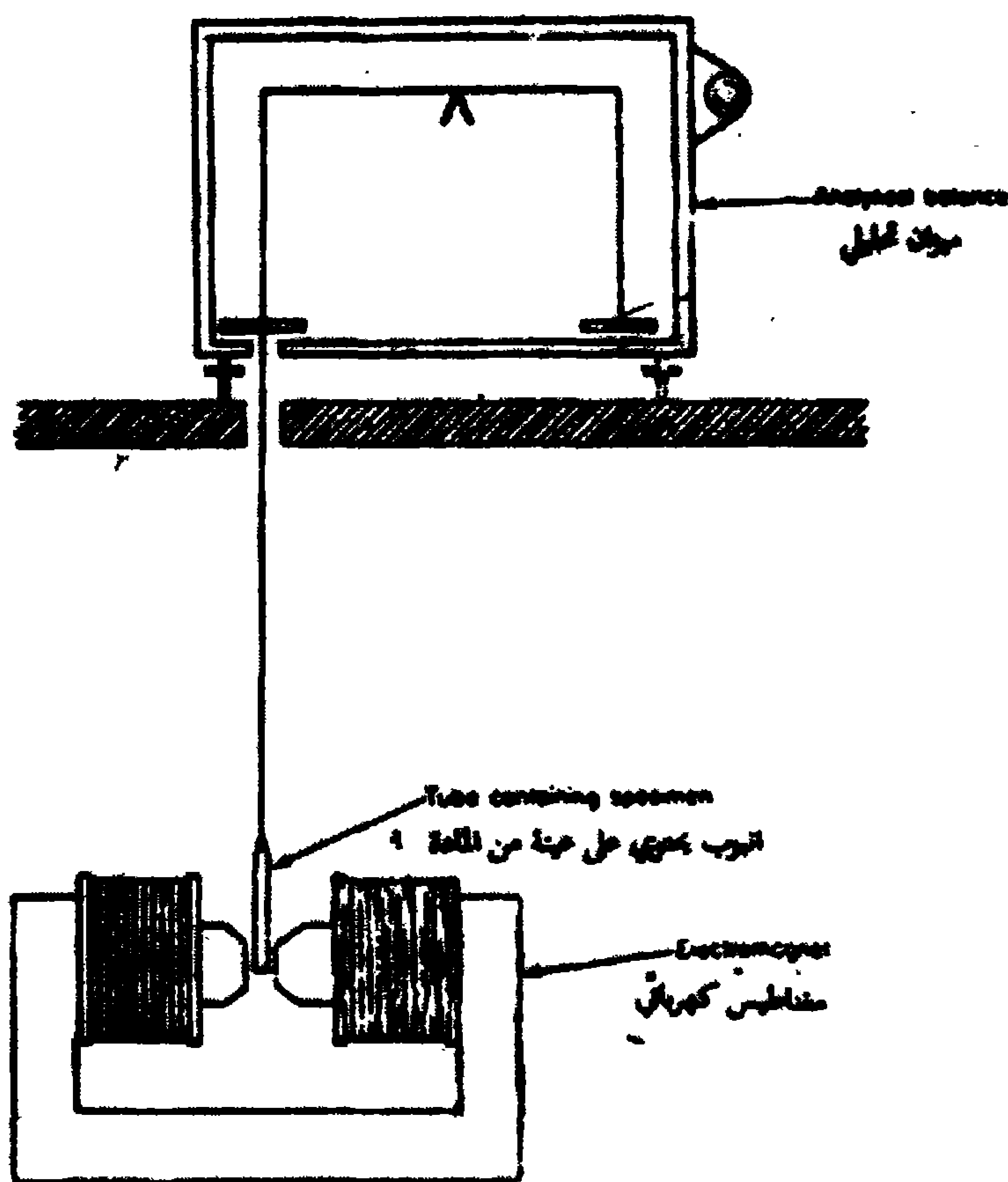
ويبين الشكل التالى يصورة تخطيطة سلوك مادة دايامغنالطيسية وأخرى بارامغناطيسية فى مجال مغناطيسى خارجى . يلاحظ فى هذا الشكل ان المجال المغناطيسى فى المادة الدايا مغناطيسية يقل قليلا عما عليه فى الفراغ ، أما بالنسبة للمادة البارامغناطيسية فيلاحظ فيها تركيز لخطوط قوة المجال المغناطيسى .



تأثير الدايا مغناطيسية والبارامغناطيسة علي خطوط قوة المجال المغناطيسي

ويمكن استعمال التأثيرات الدايامغناطيسية والبارامغنطيسية فى قياس العزم المغناطيسى للمركب . اذ ان تركيز خطوط القوة يجعل المادة البارامغناطيسية تنجذب نحو المجال المغناطيسيى وهذا بدوره يؤدى الى زيادة ملحوظة فى الوزن .

ولغــرض قيــاس الزيــادة فــى الــوزن ، يســتعمل ميــزان حساس جــدا . وبعــد الحصــول علــى زيــادة الــوزن وقــوة المجــال المغناطيســى الخــارجى ودرجــة الحــرارة ، يمكننــا بعــد ذلــك ان نحسب العزم الغناطيســى للمــادة . وطريقــة الحصــول علــى العــزوم المغناطيسية بهذه الكيفية تدعى طريقة كيــوى، والجهــاز المســتخدم فيهــا مبين فى الشكل التالى :



جهاز كيوي لقياس العزوم المغناطيسية

ويستفاد من المعرفة المتولدة عن عدد الالكترونات المنفردة الموجودة فى ذرة معينة فى تقدير العدد الكلى للالكترونات المستعملة من قبل هذه الذرة

فى الترابط فعلى سبيل المثال ، أعطى للمركب O_sF_6 نتيجة لأخطاء تحليلية الصيغة O_sF_8 وظل الاعتقاد سائدا لفترة طويلة ان الصيغة الثانية هى الصيغة الصحيحة.

ولكن التشخيص المضبوط بواسطة القياسات المغناطيسية بين ان المركب بارامغناطيسى ويتفق مع وجود الالكترونين منفردين، وهو مركب للأوسميوم بحالة التأكسد 6^+. وعلى ذلك فالصيغة الأولى هى الصيغة الصحيحة . اما الثانية فتمثل مركبا دايا مغناطيسيا يتخذ فيه الأوسميوم حالة التأكسد8^+.

كما أن القياسات المغناطيسية مهمة جدا فى دراسة تأثيرات الليجاندت المختلفة على الالكترونات المنفردة فى مدارات **d** وكذلك التمييز بين المعقدات ذات البرم العالى ، والمعقدات ذات البرم المنخفض .

عـزم البـرم (Spin Magnetic Moment) :-

أن المجال المغناطيسي الذى تسببه الالكترونات المنفردة فى معقدات العناصر الانتقالية يعزى الى برم الالكترونات وحركة مداراتها . اى ان العزم المغناطيسى فى هذه المركبات عبارة عن اتحاد مركبتين هما عزم البرم **Spin Moment** وعزم المدار **orbital moment**.

ونعلم أن عزم البرم يعطى بواسطة العدد الكمى **S** وعزم المدار بواسطة العدد الكمى **L**. وفى حالات معينة تهمل مركبة المدار ، أى أن الليجاندات المحيطة بالذرة المركزية وبالتالى مجالها يكفى تقريبا لإخماد عزم المدار.

وفى هذه الحالات يحسب العزم المغناطيسى (μ) مقدرا بوحـدات بورمغناتون **BM** (وحدة **BM**) هى وحدة العزم المغناطيسى وتسـاوى **eh/4πme** وتسـاوى $9.27 \times 10^{-24}\ JT^{-1}$ أو 9.27×10^{-21} **erg/gauss** بواسطة صيغة البرم فقط .

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)}\ B.M.$$

حيث **S** مجموعة البرم الكلى فى المعقد . او يحسـب بدلالـة عـدد الالكترونات المنفرد **n** لكل ذرة .

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}\ B.M.$$

وذلك لان **S** فى حالة السكون تساوى نصـف عـدد الإلكترونـات المنفردة . وهكذا نحصل على العزوم المغناطيسية الاتية :

$$n = 1 = \sqrt{1\,(1+2)}\ B.M. = 1.73\ B.M$$

$$n = 2 = \sqrt{2\,(2+2)}\ B.M. = 2.83\ B.M$$

$$n = 3 = \sqrt{3\,(3+2)}\ B.M. = 3.87\ B.M$$

$$n = 4 = \sqrt{4\,(4+2)}\ B.M. = 4.90\ B.M$$

$$n = 5 = \sqrt{5\,(5+2)}\ B.M. = 5.92\ B.M$$

ونتصور التاثير الذى يحصـل علـى احـد معقـدات d^8 الثمانيـة السـطوح نتيجـة معاناتـه انحرافـا رباعيـا **tetragonal distortion** أو تحوله إلى معقد له تركيـب المربـع المسـتوى ولـدينا حالتـان مـن التركيب الإلكترونى :

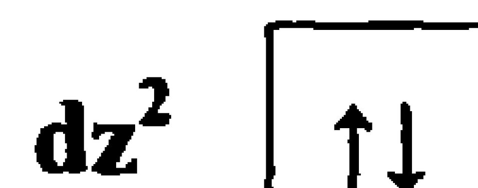








(1) معقد ثماني السطوح في حالة البرم العالي





(2) معقد ثماني السطوح يعاني انحرافاً رباعياً (في حالة البرم المنخفض)
(معقد له تركيب المربع المستوي)

ويحتوى التركيب الأول على الالكترونيين منفردين. اما التركيب الثانى فمحصلة البرم تساوى صفراً. وفى الواقع ان جميع معقدات d^8 ذات الشكل المربعى المستوى تعد دايامغناطيسية أي لا تحتوى على الكترونات منفردة، ما لم تحتوي الليجاند نفسها على الكترونات منفردة .

وفى المعقدات ذات الشكل الرباعى السطوح تكون حالتا البرم العالى والبرم المنخفض ، من حيث المبدأ ، ممكنتين فى الحالات d^3 d^4 d^5 d^6 ولكن بسبب صغر Δt نسبيا لم تعرف معقدات رباعية السطوح فى حالة البرم المنخفض .

عزم المدار : Angular Momentum :-

إذا أريـــــد أن يكـــــون للإلكتـــــرون عـــــزم مـــــدار زاوى **orbital augular momentum** وجـــب عليـــه أن يكـــون قـــادرا علـــى الدوران حول إحداثى معين . وبـــذلك يجـــب تـــوفر مـــدار إضـــافة إلـــى المدار المحتوى على الالكترون.

وخصائص أو شروط هذا المدار هى ان يكـــون لـــه نفـــس الشـــكل ونفس طاقة المدار المحتوى علـــى الالكتـــرون . كمـــا يجـــب ان يتطـــابق فوقيـــا **superimposable** مـــع المـــدار المحتـــوى علـــى الالكتـــرون وذلك عـــن طريـــق دورانـــه حـــول احـــداثى معين،ولـــيكن احـــداثى **Z** . والخاصية الثالثة او الشرط الثالث هو ان لا يحتوى على الكترون لـــه نفـــس برم الالكترون الاول.

ونجد فى ذرات العناصر الانتقالية بحالاتها الحرة او الايونية يمكـــن للمدارين d_{xy} dx^2-y^2 أن يتحول كل منهما الى الاخر (يتكافـــان) بـــدوران حول الاحداثى **Z** بزاوية مقدارها 45^0 والإلكترون الذى يشغل ايـــا مـــن هذين المدارين يمتلك $\pm$ $2(h/2\pi)$ وحدة من وحدات العزم الزاوى . المدارى حول الاحداثى **Z** .

وبطريقة مشابهة يرتبط مدار d_{xy} بعلاقة دورانية مع مـــدار d_{yz} عن طريق الدوران حول الأحداثى **z** بزاوية مقدارها 90^0. والإلكترون الذى يشـــغل ايـــا مـــن هـــذين المـــدارين يمتلـــك $1(h/2\pi)$ $\pm$ وحـــدة مـــن وحدات العزم الزاوى المدارى . اما الالكتـــرون الـــذى يشـــغل مـــدار d_{z2} فلا يمتلك شيئا مـــن وحـــدات العـــزم الـــزاوى المـــدارى عنـــد دورانـــه حول الإحداثى **z** .

وفى المعقدات الثمانية السطوح او الرباعية السطوح يزال الانحلال الخماسى لمدارات d بواسطة المجال الليجاندى . وفى هذه الحالة لـم يعـد مدارا d_{xy} بنفس الانحلال (اى لا يكونان متكافئين ولا يتحول احدهما الى الاخر بالدوران حول الاحداثى z) .

وان الإلكتـرون فـى اى مـن هـذين المـدارين لـم يعـد يمتلـك شـيئا مـن وحـدات العـزم الـزاوى المـدارى اى لا يسـهم بشئ نحو العـزم الـزاوى المـدارى حـول الاحـداثى z ويقـال إسـهام الإلكتـرون فـى اى مـن هـذين المـدارين نحـو العـزم المـدارى أو نحـو العـزم المغناطيسـى المـدارى قـد اخمـد بواسـطة المجال الليجاندى .

وبمـا أن الإلكتـرون فـى مـدار d_{z2} لا يمتلـك عزمـا زاويـا مـدارياً حـول الاحـداثى z ، لـذا نسـتطيع ان نقـول بـان الكترونـات e_g (فـى مـدارى dx^2-y^2,dz^2) لا تسـهم بشـئ نحـو عزم المدار .

أما مدارى d_{yz},d_{xz} فـى المعقـدات الثمانيـة السـطوح وكـذلك فى المعقدات الرباعية السطوح فيبقيـان متكـافئين مـن حيـث الـدوران والطاقة، والالكترون فـى اى مـن هـذين المـدارين لازال يسـهم نحـو العزم الزاوى المدارى بمقدار $1(h/2\pi)$ ± وحدة .

ونستطيع الآن أن نخمن وبسهولة ما هى معقداتd^n التى يخمد فيهـا العزم المغناطيسى المدارى كليا وجزئيا .

اولا : المعقدات الثمانية السطوح :

(أ) يعانى العزم المغناطيسى المدارى اخمادا فى المعقــدات ذات البــرم المنخفض $d^7(t_{2g}^6\ e_g^1\ {}^2E_g), d^6\ (t_{2g}^6\ {}^1A_{1g})$ وكذلك فــى المعقــدات ذات البــرم العــالى $d^9(t_{2g}^6 e_g^3\ {}^2E_g)\ , d^8(t_{2g}^6 e_g^2\ {}^3A_{2g}), d^5(t_{2g}^3\ e_g^2\ {}^6A_{1g})$ $d^4(t_{2g}^3\ e_g^1\ {}^2E_g)\ , d^3(t_{2g}^3\ {}^4A_{2g})$ وفى هذه الحــالات يحســب العــزم المغناطيسى باستعمال صيغة البرم فقط .

(ب) اما التراكيب الالكترونية الاخرى فتسهم نحو العزم المغناطيسى المدارى بدرجات مختلفة وهى :

المعقدات ذات البرم المنخفض : $d^5(t_{2g}^5\ {}^2E_{2g})\ , d^4(t_{2g}^4\ {}^3T_{1g})$.

المعقــدات ذات البــرم العــالى : , $d^7(t_{2g}^5 e_g^2\ {}^4T_{1g})\ ,\ d^6(t_{2g}^4 e_g^2\ {}^5T_{2g})$ $d^2(t_{2g}^2\ {}^3T_{1g})\ , d^1(t_{2g}^1\ {}^2T_{2g})$

كما ان الإسهام نحو العزم الزاوي المــداري فــي هــذه المعقــدات يجب أن يؤدي الي عزم مغناطيسي أقــل مــن قيمــه المحســوبة بصــيغة البرم فقط وذلك فــي حالــة وجــود أقــل مــن خمســة الكترونــات d ، وأكبر من قيمته المحسوبة بصيغة البرم فقــط وذلــك فــي حالــة وجــود أكثر مــن خمســة الكترونــات d ، يحســب العــزم المغناطيســي لهــذه المعقدات باستعمال العلاقة :

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1)+L(L+1)}$$

ويبــين الجــدول التــالي العــزوم المغناطيســية التجريبيــة وكــذلك المحســوبة بصــيغة البــرم فقــط وبصــيغة البــرم والمــدار للتراكيب المختلفة .

العزوم المغناطيسية لبعض أيونات العناصر الانتقالية

التركيب الالكتروني	S	L	رمز حالة السكون	μ_S	μ_{S+L}	M_{eff}	أمثلة
d^1	112	2	^2D	1.73	3.00	1.7-1.8	Ti^{3+}
d^2	1	3	^3F	2.83	4.47	2.8	V^{3+}
d^3	3/2	3	^4F	3.87	5.40	3.8	Cr^{3+}
d^4	2	2	^5D	4.90	5.49	4.9	Mn^{3+}
d^5	5/2	0	^6S	5.92	5.92	5.9	Fe^{3+}
d^6	2	2	^5D	4.90	5.94	5.0-5.4	Fe^{2+}
d^7	3/2	3	^4F	3.87	5.20	4.1-5.2	Co^{2+}
d^8	1	3	^3F	2.83	4.47	2.8-4.0	Ni^{2+}
d^9	112	2	^2D	1.73	3.00	1.7-2.2	Cu^{2+}

ثانيــاً : المعقدات الرباعية السطوح :

(أ) يعانى العزم المغناطيسى المدارى اخماداً فـــى المعقــدات ذات البـــرم المنخفض $d^4(e^4\ {}^1A_1), d^3\ (e^3\ {}^2E)$ وكذلك فى المعقدات ذات البرم العــالى $d^7(e^4t_2^3\ {}^4A_2)$, $d^6(e^3t_2^3\ {}^5E)$ $d^5(e^2t_2\ {}^3A_1)$, $d^2(e_g^2\ {}^3A_2)$, $d^1(e^1\ {}^2E)$ وفى هذه الحالات يحسب العزم المغناطيسى باستعمال صيغة البرم فقط .

(ب) اما التراكيب الالكترونية الأخرى فتسهم نحو العزم المغناطيسى المدارى بدرجات مختلفة وهى :

المعقدات ذات البرم المنخفض : $d^4(e^3t_2^1\ {}^3T_1)$, $d^5(e^3t_2^2\ {}^4T_2)$.

$d^5(e^4t_2^1\ {}^2T_2)$ ، $d^6(e^4t_2^2\ {}^3T_1)$.

المعقــدات ذات البــرم العــالى : $d^3(e^2t_2^5\ \ {}^2T_1)$ ، $d^4(e^2t_2^2\ \ {}^5T_2)$ ، $d^8(e^4t_2^4\ {}^3T_1)$ ، $d^9(e^4t_2^5\ {}^2T_1)$

ويلاحــظ ممــا تقــدم ان المعقــدات التــى توصــف حــالات سكونها بالرموز T_{1g} , T_{2g} (معقدات ثمانية الســطوح) T_1 , T_2 (معقــدات رباعية السطوح) تعطى عزوما مغناطيسية تشذ عن تلك العزوم المحســوبة من صبغة البرم فقط .

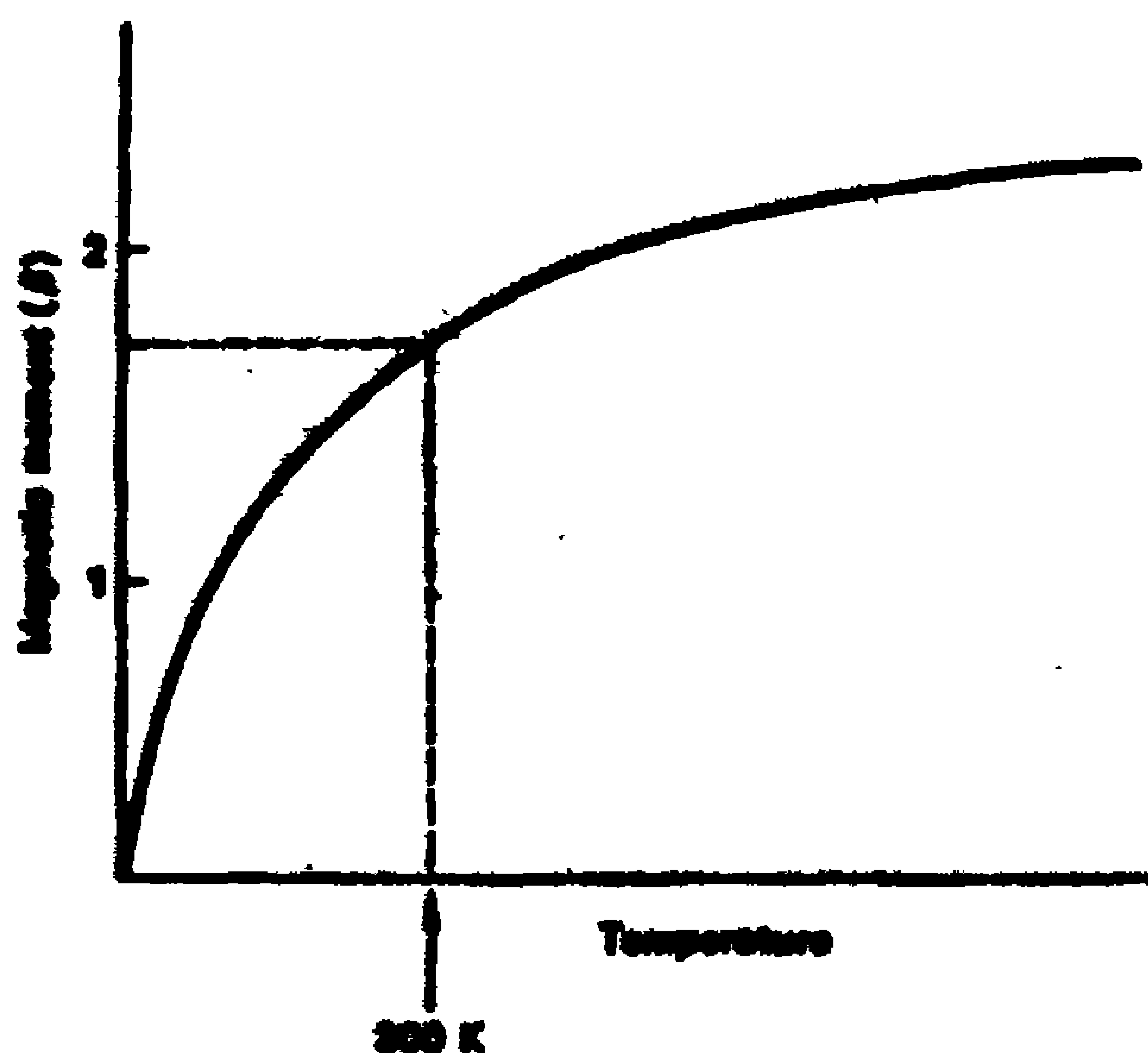
أما المعقدات التى تتصف حالات ســكونها بــالرموز E_g,A_{2g},A_{1g} (معقدات ثمانية السطوح) E,A_2,A_1 (معقدات رباعيــة الســطوح) فانهــا تعطى عزوما مغناطيسية مقاربة لتلك المحسوبة من صيغة البرم فقط.

اى أن العزم الزاوى المدارى يخمد فيها الى درجة كبيــرة بواســطة المجال الليجاندى . اما الفروق الصغيرة الملاحظة هنا فتعلل اضافة الى مــا سبق ذكره بوجود بعض الاسهام الصغير نحو العزم الزاوى المدارى ســببه إزالة انحلال أخرى بتاثير بان - تيللر.

وهذا ما نجده فــى معقــدات T^{i3+}, C^{r2+},C^{u2+} أو ســببه حصــول انحراف فى المدارات نتيجة تسليط المجال المغناطيسيى الخارجى (يعرف هذا بتاثير زيمان ذى المرتبة الثانية (**second order Zeemann effect**) مما يؤدى إلى حصول بارامغنطيسية طفيفة ، وهذا ما نجده فى معقدات d^6 ذات البرم المنخفض مثل $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

وعلى الرغم مما ذكرناه عن المعقدات التى تتصف حالات ســكونها بالرمز **T** ، هنالك بعض من هذه المعقدات تذعن بصــورة جيــدة للعــزوم المغناطيسية المحسوبة من صيغة البرم فقط .وهذا ما نجده فى معقدات Ti^{3+} وتعانى العزوم المغناطيسية لهذه المعقدات تغيــرات نتيجــة لتغيــر درجــة

الحرارة. وبالنسبة لمعقدات Ti^{3+} يحدث ان عزومها المغناطيسية .عند درجة حرارة معينة ، تنسجم بصورة جيدة مع صيغة البرم فقط . وعند خفض درجة الحرارة يتناقص العزم المغناطيسى ويصل فى الاخر الى الصفر، كما مبين فى الشكل التالى وبتعبير بسيط .



تغير العزم المغناطيسي مع درجة الحرارة لمعقد d1 الثماني السطوح

يفسر هذا السلوك بالقول أن ازدواج مركبة البرم مع مركبة المدار، الذى يصبح مهما عند درجات حرارية منخفضة يؤدى إلى إلغاء متبادل ما بين التأثير المغناطيسى الناتج عن حركة المدار والتأثير المغناطيسى الناتج عن حركة البرم.

كما إن شذوذ العزوم المغناطيسية عن القيم الحاصلة من صيغة البرم فقط ، يفيد أحيانا فى تقرير الترتيب الفراغى لليجاندات حول الذرة المركزية. والمثال على ذلك تزوده معقدات Ni^{2+} الرباعية السطوح

التى تمتلك عزوما مغناطيسية أعلى من المعقدات الثمانية السطوح . وكذلك معقدات Co^{2+} الرباعية السطوح التى اذا ما قورنت بالمعقدات الثمانية فهى تمتلك عزوما مغناطيسية اقرب فى قيمها الى القيم المحسوبة من صيغة البرم فقط .

المعقد	العزم المغناطيسي التجريبي	العزم المحسوب من صيغة البرم فقط
$CoCl_4^{2-}$	4.60 BM	3.87 B.M
$CoBr_4^{2-}$	4.72	
CoI_4^{2-}	4.88	
$[Co(SCN)_4]^{2-}$	4.40	
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	5.10	

وفى بعض الحالات حيث يستدعى حساب العزم المغناطيسي أن يؤخذ ازدواج برم – مدار بنظر الاعتبار تستعمل العلاقة الآتية :

$$\mu = (1 - \frac{\lambda}{\Delta}\sqrt{4S(S+1)}$$

وهنا λ تمثل معامل ازدواج برم – مدار ، و Δ هي طاقة انفصال المجال الليجاندي . يعطي الجدول التالي القيم المناسبة للمعامل λ للأيونات في حالتي التناسق السداسي والتناسق الرباعي :

قيم المعامل λ للأيونات في حالتي التناسق السداسي والتناسق الرباعي

أيون الفلز	التناظر	λ (Cm^{-1})
V^{4+}	Td	500
V^{2+}	Oh	228
Cr^{3+}	Oh	368
Cr^{2+}	Oh	116
Mn^{4+}	Oh	552
Mn^{3+}	Oh	178
Fe^{2+}	Td	-200
Co^{2+}	Td	-688
Co^{2+}	Oh	-1030
Ni^{2+}	Oh	-1260
Cu^{2+}	Oh	-1660

" الأسئلـــــة "

1- اعتماداً علي البيانات الواردة أدناه ، احسب قيم $B^{\backslash}$ ، Dq المناسبة .

العقـــد	γ_1	γ_2	γ_3
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	8500	15400	26000
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	10750	17500	28200
$[Ni(OS(CH_3)_2)_6]^{2+}$	7728	12970	24038
$[Ni(dma)_6]^{2+}$	7576	12738	23809

2- وجدت حزم الامتصاص الآتية فـي طيـف أيـون $[Cr(CN)_6]^{3-}$ و nm264 ، nm310 ، nm378 احسب قيمة كل من $B^{\backslash}$, Dq .

3- يظهر طيف أيون $[Ni(en)_3]^{2+}$ ثلاث حزم امتصاص عند ، 11000 ، 18500 ، 30000 سم$^{-1}$ احسب قيمة Δ_o من أحد هـذه الانتقـالات واحسب تردد الانتقالين الآخرين .

4- ناقش العزوم المغناطيسية لأيون Mn^{2+} في المركبين

(2.BB.M)$K_4[Mn(CN)_6].3H_2O$, (6.06B.M)K_4 $[Mn(NCS)_6.3H_2O$

5- بين أن العزم المغناطيسي (باعتبار صيغة البرم فقط) لأيون d^6 هـو عادةً 4.90 أو 0.0 BM في مجال ثماني السـطوح ، لكـن 4.90 أو 2.83 BM2 في مجال رباعي السطوح .

6- معقـدات الفلوريـد لأيـوني CuF_6^{3-} (بارامغناطيسـي) AuF_4^- (دايامغناطيسي) . ناقش هذه الملاحظة .

7- يلاحظ أن العزوم المغناطيسية التجريبية لأيوني Cr^{2+} ، Mn^{3+} تميل لأن تكون أصغر من تلك المحسوبة بصيغة البرم فقط ، لكنها لأيونات Co^{2+} ، Fe^{2} ، Ni^{2+} تميل لأن تكون أكبر من تلك المحسوبة بصيغة البرم فقط . لماذا ؟

8- العزم المغناطيسي المؤثر للمركب $Ni(Pet_3)_2Cl_2$ يساوي صفراً . ما هو تركيب هذا المركب .

9- العزم المغناطيسي المؤثر للمركب $Ni(Ph_3AsO)_2\ Cl_2$ يساوي 3.95 B.M . صف تركيبه .

10- فسر حقيقة إعطاء المركب CoF_6^{3-} ذو البرم العالي حزمتي امتصاص فقط في المنطقة المرئية .

11- اقترح سبباً لحقيقة كون عدد من مركبات Co^{2+} الرباعية السطوح مستقرة ، في حين أن مركبات Ni^{2+} المماثلة ليست كذلك .

الباب السادس

ثبات حالات التأكسد للعناصر الانتقالية من خلال التناسق

الباب السادس

ثبات حالات التأكسد للعناصر الانتقالية

من خلال التناسق

تعد الثبات النسبية للمركبات الكيميائية أحد أهم المفاهيم الكيميائية وأكثرها فائدة ، وأن نظرية التناسق تستطيع أن تفسر الثبات النسبية لكثير من المركبات المغقدة ونعلم أنه من خلال المشاركة بالالكترونات أو انتقالها تميل النواة في جزيئة معينة الي احاطة نفسها بتركيب الكتروني مستقر وتأمين شحنة كلية تساوي تقريباً شحنة هذه النواة .

ومع ذلك ، إن مصطلح " ثبات " مبهم وهو يستعمل بطرق مختلفة ويعلل بأساليب ومفاهيم مختلفة . قد يقصد بثبات مركب معين نحو التحليل المائي أو نحو التجزؤ الحراري أو نحو التأكسد أو الاختزال أو نحو أنواع أخري من التفاعلات .

ولقد تبين ان بيروكسيد الهيدروجين ، غير مستقر نحو التجزؤ الي الماء والاكسجين لكنه مستقر جداً نحو التجزؤ الي الهيدروجين والأكسجين . ويهتم هذا الباب بالدرجة الأولي بمفهوم الثبات نحو التأكسد والاختزال ، بصورة خاصة بحالات التأكسد التي لا وجود لها مالم تكتسب ثبات من خلال التناسق وتكوين المركبات المعقدة

جهود التأكسد ودرجة الثبات :-

ان فكرة خسارة الالكترونات أو اكتسابها ترافق علي الدوام عملتي التأكسد والاختزال علي التوالي . ان تطبيق هذه الفكرة يكون واضح المعالم

عند تكوين مركب أيوني ، كمركب كلوريد الصوديوم الناتج مــن تفاعــل الصوديوم مع الكلور . يصاحب هذه الفكرة بعض الغموض عنــد محاولــة تطبيقها علي تكوين المركبات التساهمية .

ويمكننا أن نتصــور عمليــة تأكســد – اختــزال بمثابــة ازديــاد أو نقصان في حالة التأكسد . وتقــاس الميــول المختلفــة نحــو ازديــاد أو نقصان حالة التأكسد بصورة تجريبية ويعبر عنهــا بمثابــة جهــود تأكســد أنصاف التفاعلات

ويتأثر جهد التأكسد لأي نصف تفاعل زيادة أو نقصاناً عنــد تغيــر فعالية المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة من التفاعل . فعلي ســبيل المثــال ، يوصف جهد نصف التفاعل التالي :



$$Fe^{++} \longrightarrow Fe^{+++} + e^{-}$$

بدلالة معادلة نيرنست

$$E = E^{\circ} - RT/nF \ \ln a_{Fa}^{+++} / a_{Fe}^{++}$$

وإحدي طرق تغيير فعالية مادة مفاعلة أو ناتجة من التفاعل تتم عــن طريق تناسق الأيون الفلزي قيد الدرس مع ليجاند معينة . ويتخذ التبدل الناتج في جهد التأكسد مقياساً كمياً لدرجة الثبات التي اكتسبتها حالة تأكسد معينــة نسبة الي أيوني نصف التفاعل وفيما يلي أمثلة لهذه الظاهرة :

1- مزدوج حديد (II) – حديد (III) :-

ان جهد تأكسد مزيج من كلوريد الحديد (II) وكلوريد الحديد (III) في محلول حامض الهيدروكلوريك يعتمد علي تركيز الحامض . ولقد وجد أن جهد التأكسد يتناقص بازدياد تركيز الحامض .

ويعبر عن تبدل جهد التأكسد بدلالة تبدل نسبة **Fe(II)** نتيجة لتناسق **Fe(III)** مع أيونات الكلوريد وتكوينه معقداً معها . ونلاحظ في الجدول التالي جهود تأكسد مزدوج حديد (**II**) – حديد (**III**) بوجود ليجاندات مختلفة .

تأثير التناسق علي جهد تأكسد حديد (**II**) – حديد (**III**)

جهد التاكسد (بوحدة فولت)	نصف التفاعل
- 0.771	$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + e$
- 0.36	$[Fe(CN)_6]^{4} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-} + e$
- 0.40	$Fe^{++} + 6F^{-} \rightleftharpoons [FeFe]^{3-} + e$
- 0.60	$Fe^{++} + 2PO_4^{-} \rightleftharpoons [Fe(PO_4)_2]^{-} + e$

ويبدو من النتائج الموجودة في هذا الجدول ان ليكاند السيانو والفلور والفوسفات تكسب ايون **Fe(III)** ثبات ضد الاختزال.وهذه الثبات المكتسبة تزيد كثيراً عن الثبات التي يوفرها الماء (بوصفه ليجاند) لهذا الايون. ومن ملاحظة االنتائج الموجودة في الجدول التالي :

جهد التاكسد (بوحدة فولت)	**نصف التفاعل**
- 0.771	$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + e$
- 1.10	$[Fe(dipy)_3]^{2+} \rightleftharpoons [Fe(dipy)_3]^{3+} + e$
- 1.14	$[Fe(o\text{-}phen)_3]^{2+} \rightleftharpoons [Fe(o\text{-}phen)_3]^{3+} + e$

يبدو ان ليجاند مثل دايبريديل **(dipy)** او اوثور – فينانثرولين **(C-Phen)** تزيد من ثبات حالة التأكسد **Fe(II)** ضد التاكسد .

2- مزدوج كوبلت (II) – كوبلت (III) :-

يتفاعل ايون Co(III) مـــع المـــاء محـــرراً الاوكســـجين (يؤكســـد الماء)ومن ناحية اخري يعد ايون $[Co(CN)_6]^{4-}$ عاملاً مختزلاً قويـــاً جـــداً ويتأكسد من قبل الماء (يختزل الماء)بملاحظة تحرر الهيدروجين.يبين الجدول التالي تغير جهد تأكسد مزدوج Co(II) – Co(III) بسبب التناسق.

جهد التاكسد (بوحدة فولت)	نصف التفاعل
- 1.82	$Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+} + e$
- 0.1	$[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+} + e$
+ 0.83	$[Co(CN)_6]^{4} \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{3-} + e$

كما ان ايون $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ الـــذي يفضـــل قلـــيلاً علـــي ايـــون الهيدروجين في السلوك كعامل مؤكسد،يعد اضعف كثيراً في هذا السلوك من ايون Co(III) في المحلول المائي.

وثبت أنه اقوي كثيراً جـــداً فـــي الســـلوك كعامـــل مؤكســـد مـــن ايون $[Co(CN)_6]^{3-}$ ولهذا السبب،اذا ما اريد لايون Co(III) ان يكون اكثر ثبات ضد الاختزال الي Co(II) يفضل تناسقه مع ايون CN^- علي تناســـقه مع الامونيا او الماء .

3- مزدوج الخارصين (O) – الخارصين (II) :-

ان المعقدات التي يكونها آيون الخارصين مع ايون الهيدروكسيل تعد من اكثر مركبات الخارصين استقراراً. وتشير النتائج الموجودة في الجـــدول التالي ان الصفات الامفوتيرية للخارصين تؤدي الي ازدياد ثبات حالة التأكسد Zn (II) من خلال التناسق .

جهود تاكسد الخارصين

نصف التفاعل	جهد التاكسد (بوحدة فولت)
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$	0.762
$Zn + 2OH \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2e$	1.245
$Zn + 4OH \rightleftharpoons ZnO_2^{=} + 2H_2O + 2e$	1.216

البلاروجرافي – جهود انصاف الموجة :-

Polarography – Half –Wave Potentials :-

ان سهولة اختزال او اكسدة معقد ايوني معين عند قطب الزئبق المتقطر **dropping mercury lectrode** تختلف عن اختزال او اكسدة ايون الفلز في المحلول المائي.وجهود انصاف الموجة **half-wave potentials** الحادثة في التفاعلات العكسية لها مدلول ثرموداينميكي كبير ويمكن ربطها بعلاقة مع الجهود القياسية الاعتيادية .

فاذا تم انجاز اختزال معقد معين بصورة عكسية **reversibly** ،يمكن استغلال تغيرات جهد نصف الموجة لحساب ثوابت تحلل المعقد وعدد الليجاندات المتناسقة مع ايون الفلز. ولقد كانت تقنيات البولارغرافي وما زالت ذات اهمية كبيرة في معرفة ثبات حالات التأكسد المختلفة من خلال التناسق وتكوين المركبات المعقدة .

1- معقدات النحاس :-

تختزل ايونات **Cu(II)** المتميئة مباشرة الي مملغم النحاس عند قطب الزئبق المتقطر ،ويحصل علي موجة بولاجروافية واحدة بغياب الليجاندات

المعقدة . كما ان جهد نصف التفاعل $Cu(Hg) \rightleftharpoons Cu^+$ ذو قيمة موجبة اكبر من جهد نصف التفاعل $Cu(Hg) \rightleftharpoons Cu^{2+}$ وان ايونـــات Cu(I) لا وجود لها عند الجهد الذي يتم فيه اختزال ايونات Cu(II) .

ولقد تمت دراسة المعقدات التي يكونهـــا ايـــون_Cu(II) (التركيـــز المولاري 5×10^{-4}) مع ليجاند كلاليسينات glycinate (ليجاند ثنائية السن $NH_2CH_2COO^-$ وتكتب اختصاراً gly) المستعملة بتركيز مولاري يتراوح بين 0.08 الي 0.1 وامكن التحقق من تكون المعقد $[Cu(gly)_2]$.

وتبين انه عندما يوجد هذا الليجاند بتراكيز أعلي امكن التحقـــق مـــن تكون المعقد المستقر $[Cu(gly)_3]^-$ وتحت ظروف pH والتركيز المستعملين لوحظ شمول الكترونين في عملية الاختزال عند القطـــب ممـــا يشـــير الـــي عـــدم ثبـــات معقـــدات Cu(I) المماثلـــة ولـــوحظ الاختـــزال بشـــمول الكترونين لمعقدات اخري مثل $Cu(en)_2]^{2+}, [Cu(Pn)_2]^{2+}$.

وايضاً توجد ليجاندات معينة تكسب حالة التأكسد Cu(I) ثبات وفـــي هذه الحالة ينحرف جهد نصف المموجة لنصف التفاعل $Cu(Hg) \rightleftharpoons Cu^+$ في الاتجاه السالب اكثر من نصف التفاعل $Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+}$ وبذلك يحصل علي موجتين مميزتين . والجدول التالي به قيم جهود الامونيا مع النحاس

جهود الاختزال البولاغرافي لمعقدات النحاس

نصف التفاعل	E° مقابل NCE
$[Cu(NH_3)_2]^+ + Hg + e \rightleftharpoons Cu(Hg) + 2NH_3$	- 0.522
$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + Hg + 2e \rightleftharpoons Cu(Hg) + 4H_3$	- 0.397
$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + e \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2{}^+ + 2NH_3$	-0.262

ويلاحظ ايضاً موجتان عند اختزال Cu(II) في محاليل امونياكية ولوحظ ايضاً نفس السلوك لمعقدات الثايوسيانات نوالكلوريد،والبيرين .

2- معقـــدات اوكزالات الحديـــد :-

ينحرف جهد نصف موجة ايون Fe(III) المتميء بوجود الاوكزالات نحو قيمة سالبة اكبر وذلك بسبب تكون المعقد $[Fe(C_2O_4)_2]^{2-}$ (حالة التأكسد هنا Fe(II)) عندما يقع التركيز المولاري لايون Fe(III) بين 0.001 الـــي 0.002 وتركيز ايون الاوكزالات 0.15 مولاري.وعند التراكيز الاعلي لايون الاوكزالات يتكون المعقد $[Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$ (حالة التأكسد هناFe(II)) .

3- معقـــدات الفناديـــوم :-

درست الخصائص البولارجرافية للفاديوم بغياب الليجاندات المعقدة وفي كلا المحلولين الحامضي والامونياكي وجد ان V(V) يعـــاني اختـــزالاً بمراحل اولها الي V(IV) ومن ثم الي V(II) .

وتجمعت معلومات عن وجود معقدات للفنـــاديوم بحـــالات التأكســـد +5,+4,+3,+2 يتأثر تكوين معقدات الفناديوم بوجود ايونـــات OH^- ضـــمن الليجاند المعقدة،وذلك لان الفناديوم يميل للتناسق تفضيلاً مع الاوكسجين .

وهذا ما تؤكده الملاحظة الاتية:يحتوي ايون التارتـــارات tartrate علي مجموعتي OH^- متجاورتين وهو بذلك يكون معقـــدات مـــع الفنـــاديوم اكثر استقراراً من تلك التي يكونها ايون السترات citrate المحتوي علـــي مجموعة OH^- واحدة فقط :

وفي المحلول القاعدي يســـتبدل هيـــدروجين مجـــاميع OH^- بكميـــة مكافئة من ايون الفلـــز.وقـــد بينـــت جهـــود انصـــاف الموجـــة ان ايـــون

الاوكزالات ،الـذي لا يحتـوي علـي مجموعـات OH^- ،يعطـي اقـل المعقدات استقراراً مع الفناديوم .

ثبات حالات تأكسد غير معتادة من خلال التناسق :-

يعد موضوع ثبات حالات التأكسد من خلال التناسق مفيـداً بدرجـة خاصة في معرفة ثبات حالات التأكسد غير العادية لـبعض العناصـر وان طرق تمييز حـالات التأكسـد غيـر العاديـة تشـمل اسـتعمال البيانـات التحليلية،والخصائص الكيميائية وقياسات الحساسية المغناطيسـية ودراسـات الاشعة السينية وغيرها من الطرق الاخري .

1- النحـــاس (I) والنحاس (III) :-

تكتسب حالة التأكسد Cu(I) ثبات من خلال التناسق مع الثايويوريـا (tu) حتي في حالة استعمال Cu(II) كمادة مفاعلة.وبطريقة مشابهة يتفاعـل اثلـين ثايويوريـا (etu) مـع Cu(II) مكونـاً معقـداً للنحـاس (I) صيغته $[Cu(etu)_4]NO_3$.

وتعد معقدات Cu(I) مع ايون السيانيد من بين اكثـر السسـيانيدات استقراراً.وفي هذه المعقدات يتبني ايون Cu(I) عدد التناسـق 4 كمـا فـي المركب $[Cu(CN)_4]^{3-}$ ويكون النحاس (I) مركبات بوليمرية مسـتقرة مـع الفوسيفسات والارسينات المعوضة بمجاميع الكيل .

والمركب $K_3[CuF_6]$ (حالة التأكسد +3)الذي يحضر مـن تفاعـل مزيج من كلوريد البوتاسيوم وكلوريد النحاس (II) مع الفلور عنـد درجـة حرارة 250 مئوية،يتجزأ بواسطة الماء .

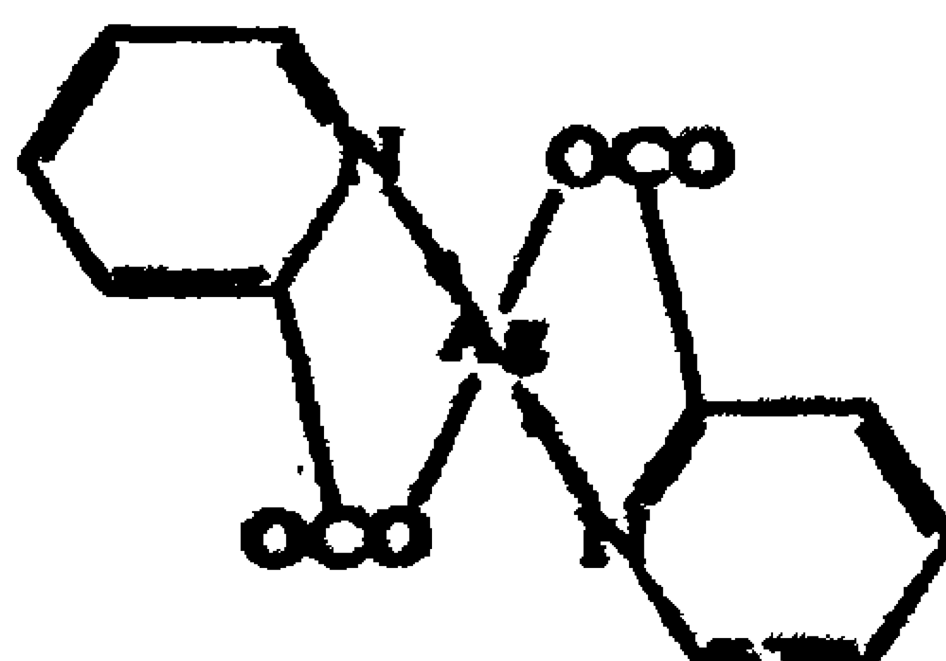
وقد حضرت مركبات للنحاس (III) اكثر استقراراً عن طريق اكسدة مزيج من ملح النحاس (II) والبرايودات **periodate** بواسطة بيروكسي سلفات والمركب الناتج صيغته $[Cu(IO_6)_2]^{7-}$.والمركب المماثل مع التيلورات **tellurate** صيغته $[Cu(TeO_6)_2]^{9-}$ وبحالة التأكسد +3 يكون النحاس اوكسيداً صيغته $KCuO_2$

2- الفضة (II) والفضة (III) :-

تم بصورة واضحة تشخيص حالة التأكسد Ag(II) فقد وجد انها تكون مركبين مستقرين مع البيريدين صيغتهما $[Ag(Py)_4]S_2O_8$, $[Ag(Py)_3]^{2+}$.

كما امكن تحضير المركب $[Ag(dipy)_2]^{++}$ باكسدة Ag(I) مع نترات سيريوم امونيوم في محلول حامض النايتريك.وهذا المركب ذو ثبات كبيرة بحيث ان ثابت تحلله يساوي 2.5×10^{-19} .

وتكون الفضة (II) مركبات بسيطة منها **AgO** وهو مركب صلب ذو لون اسود.والمركب AgF_2 يعد عاملاً مؤكسداً خارقاً يحضر بتأثير لافلور علي الفضة او احد املاحها عند درجة حرارة 450 مئوية.يكون Ag(II) مع البيكولين مركباً ذا شكل مربع مستو .



والعزم المغناطيسي لهذا المركب ومركبات Ag(II) مع البيريـــدين ينسجم مع وجود الكترون منفرد واحد .

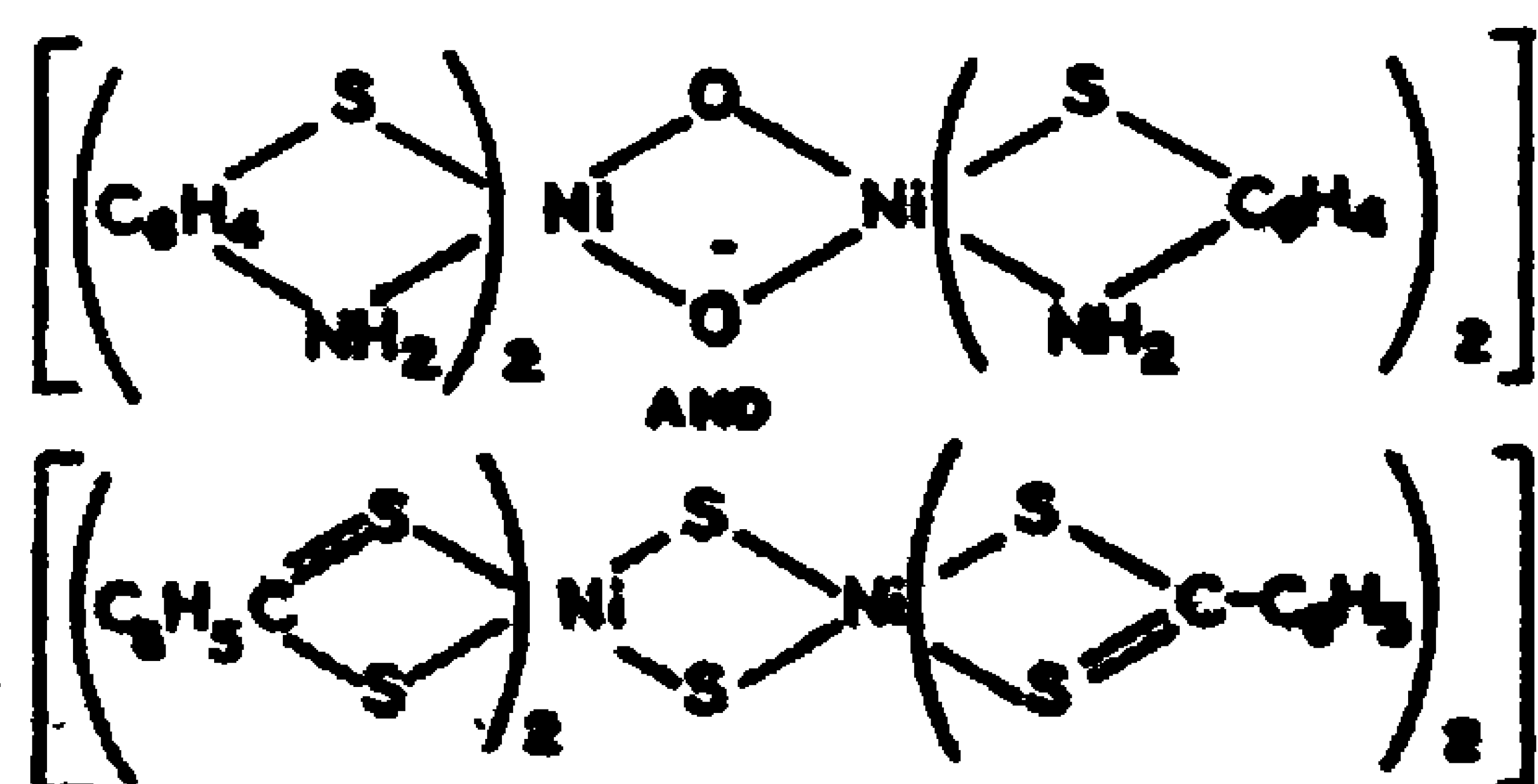
وعند اكسدة نترات الفضة (I) في محيط قاعدي بواسطة بوتاســيوم بيروكسي سلفات بوجود ليجاند معقدة مثل برايودات او تيلــورات تتكــون املاح معقدة للفضة (III) تتخذ الصيغ : $K_6H[Ag(IO_6)_2]KOH.8H_2O$, $K_6H[Ag\ (IO_6)_2]10H_2O$, $K_7[Ag(IO_6)_2]KOH.8H_2O$ وهي مركبات صلبة صفراء . وتدل الدراسات المغناطيسية انها مركبات دايا مغناطيسية .

3- النيكـــــل (O) والنيكل (I) والنيكل (IV) :-

عند دراسة الاختزال لاملاح النيكل في سائل الامونيا امكــن فصــل مركب للنيكل في حالة التأكســد+1 صــيغته $K_2[Ni(CN)_3]$ وتفاعــل هــذا المركب مع زيادة من الفلز القلوي ليعطي المركــب $K_4[Ni(CN)_4]$ حيــث حالة التأكسد للنيكل تساوي صفراً .

ولقد اثبتت دراسة الاشعة السينية ان المركب $K_2[Ni(CN)_3]$ يوجــد بشكل دايمــر صــيغته $K_4Ni_2(CN)_6$ يحتــوي علــي مجمــوعتي CN^- جسرتين،وهو مركب دايا مغناطيسي،اما صيغته الاحادية فتحتوي علي عــدد مفرد من الالكترونات والمركب في هذه الصيغة بارا مغناطيسي.

ولحالة التأكسد +4 تعرف للنيكل بضعة مركبات منها $K_2[NiF_6]$ تم اثباتها بواسطة الدراسات المغناطيسية.وتعــرف للنيكــل ايضــاً مركبــات صيغتها مذكورة فيمت يلي. واوكسيد النيكل (IV) معروف بقوتــه الخارقــة كعامل مؤكسد ،فهو يستطيع في الوسط الحامضي ان يؤكســد المنغنيــز(II) الي البرمنجنات .



ويعرف للنيكل في حالة التأكسد +3 المركب $Ni(Pet_3)_2Br_3$ وهو ذو صفات بارامغناطيسية ويتخذ شكل الهرم المربعي .

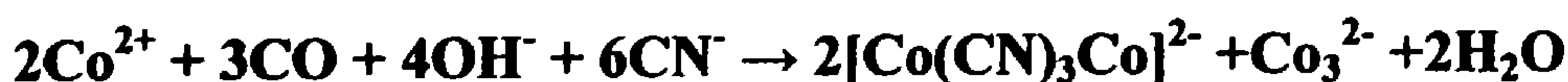
4- الكـــوبلت :-

يعرف للكوبلت عدد من حالات التأكسد غير العادية .فعلـــي ســـبيل المثال،يؤدي التفاعل الاتي الي مركب يحتوي علي الكوبلـــت بكلتـــا حـــالتي التأكسد +1 و -1



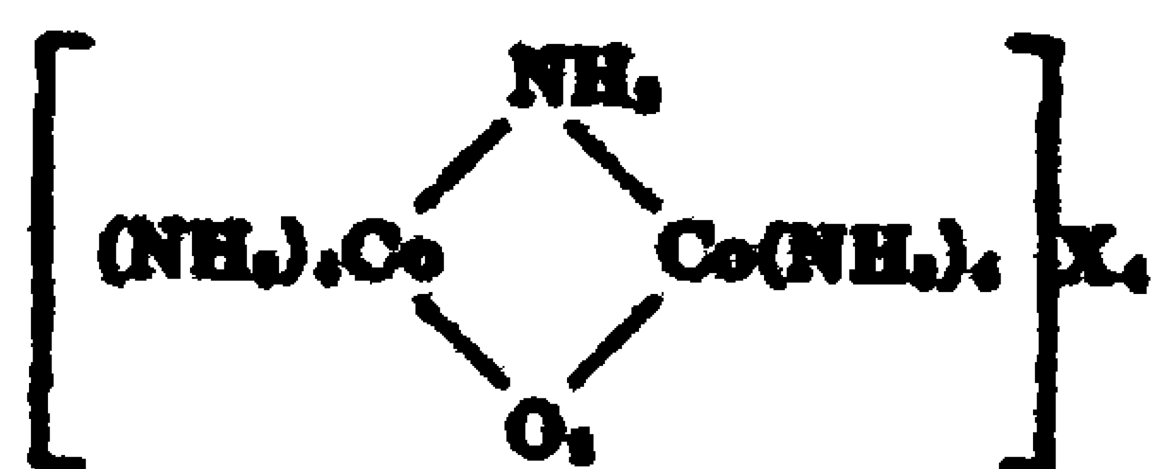
$$Co(CO)_4 + 5RNC \xrightarrow{Benzene} [Co(CNR)_5]\,[Co(CO)_4] + 4CO$$

ويمكن ايضاً تحضير المركب $K_2[Co(CN)_3CO]$ لحالة التأكسد +1 من تفاعل ملح الكوبلت (II) مع اول اوكسيد الكربون في محلول قاعـــدي قـــوي وبوجود سيانيد البوتاسيوم .



$$2Co^{2+} + 3CO + 4OH^{-} + 6CN^{-} \rightarrow 2[Co(CN)_3Co]^{2-} + Co_3^{2-} + 2H_2O$$

ويعرف للكوبلت عدد من المركبات المتعددة النواة.وهـــي مركبـــات مستقرة حضرت اولاً من قبل ويرنر تحتوي علي آيـــون البيروكســـيد O_2^{2-} بمثابة مجموعة جسرية.وقد اشارت الدراسات التحليلية علـــي احتـــواء هـــذه المركبات علي الكوبلت بكلتا حالتي التأكسد +3 ، +4 ومن الصيغ المعطـــاة لهذه المركبات هي الصيغة المذكورة فيما يلي :



بعض العوامل التي تسهم نحو ثبات حالات التأكسد من خلال التناسق:

ان العوامل التي تسهم نحو ثبات حالات التأكسد كثيرة جداً وتسودها علاقات متداخلة.الا اننا هنا نستطيع ان نخرج ببعض الاستنتاجات اخذين في الاعتبار عوامل ثلاثة فقط وهي طبيعة الليجاند المتناسقة وطبيعة ايون الفلز المركزي وطبيعة الرابطة فلز – ليكاند .

1- طبيعـــــة الليجانــد المتناسقــة :-

(أ) الميــول الاختزاليــة :-

ان المركبات المعقدة الناتجة من تفاعل ايونات فلزية مـــع ليجانـــدات غير مشبعة،كما في معقدات فلز – اوليفين،تميل لزيـــادة اســـتقرارة حـــالات التأكسد المنخفضة لايون الفلز المركزي.

ولقـــد حضـــرت مركبـــات مســـتقرة بواســـطة تفاعـــل بوتاســـيوم رباعي كلورو بلاتينـــات(**II**) مـــع كحـــولات غيـــر مشـــبعة او احمـــاض او الديهايدات وكيتونات. كمـــا ان الثبـــات الاســـتثنائية التـــي تتمتـــع بهـــا معقدات **Cr(II)** مع ثنائي هايدرازين **dihydrazine** تفسر بواسطة المزايـــا الاختزالية لليجاند المتناسقة .

(ب) العوامـــل الفراغيـــة :-

يتفاعـــــل دايبريــــديل **dipyridyl – (dipy)** مـــــع **Fe(II)** ليكــــون المعقـــد المســـتقر ذا اللـــون الشـــديد $[Fe(dipy)_3]^{++}$ غيـــر ان ادخـــال

معوضات معينة في الحلقة الاروماتية يؤدي الـــي خفـــض ملحـــوظ فـــي قابلية تناسق لليجاند .

ووجد ان ليجاند دايبريديل المعوضة بجزيئة كوينولين بســـبب كبـــر حجمها لم تستطع ان تناسق مع الحديد (II) ومعنـــي ذلـــك ان الليجانـــدات الكبيرة تمنع احياناً ايون الفلز من تحقيق عدد تناقصه الاقصي،وقد تؤدي الي بني هندسية مجهدة او تختلف عما هو متوقع لها .

(جـ) الكليتيـــــــة :-

ان بعض الليجاندات المعقدة تميل لاشغال موقعي تناسق اكثـــر مـــن ميلها لاشغال موقع واحد.ومثل هذه الليجاندات التي تسمي ليجاندات كليتيـــة تكون معقدات ذات ثبات متزايدة .

واكثر المعقدات ثبات هي تلك المحتوية علي حلقات كليتية خماسية او سداسية..يوضح الجدول التالي تأثيير الكليتية من خلال مقارننة ثوابت تحلـــل المعقدات الكليتية للكاديوم مع النعقد الاميني لنفس العنصر .

التأثير الكيليتي علي ثبات معقدات الكاديوم

المعقـــــد	ثابت التحـــــلل
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	3.3×10^{-7}
$[Cd(en)_3]^{2+}$	6.7×10^{-13}
$[Cd(pn)_3]^{2+}$	5.4×10^{-13}
$[Cd(dien)_2]^{2+}$	7.6×10^{-15}

وأبسط تفسير للثبات المتزايدة الناتجة عن التأثير الكيليتي هو انه في حالة كسر احدي رابطتي ليجاند – فلز ستبقي الرابطة الثانية (الليجاند – الكليتية) قريبة من الفلز الي ان يتم اصلاح الرابطة المكسورة وهذه ظاهرة لا توجد بين ليجاند غير كيليتية وفلز.

2- طبيعة ايون الفلز المركزي :-

(أ) الكهروسالبية :-

عموماً يحبذ التناسق من قبل آيون صغير ذي شحنة عالية.ويعد تناسق آيون فلزي معين مع عنصر معين دالة لكهروسالبية العنصر فمثلاً نجد ان ايونات العناصر **Zn,Be,Al** تتناسق بشدة مع الليجاندات خلال الاوكسجين .

بينما نجد ان ايونات عناصر **Ni,Co,Cr** تفضل التناسق مع الليجاندات الواهبة من خلال النيتروجين.ومن ناحية اخري نجد ايونات فلزية كالفضة والزئبق والبلاتين تفضل التناسق مع ليجاندات واهبة من خلال ذرة الكبريت او ذرة الهالوجين .

(ب) عدد التناسق :-

عندما يحقق ايون فلزي معين عدد تناسقه الاقصي من خلال تكوين مركب معقد مع ليجاند معينة،يعد هذا المركب المعقد الذي يكونه نفس ايون الفلز مع عدد اقل من الليجاندات .

ولكن لماذا لا يستطيع ايون فلزي معين ان يحقق عدد تناسقه الاقصي،فتلك مسألة تتعلق بعوامل متعددة،واحد من هذه العوامل هو حجم الليجاند نسبة الي حجم آيون الفلز .

(جـ) توفر المدارات لغرض تكوين الروابط :-

تحتوي اغلفة التكافؤ للعناصر الانتقالية علي مدارات d التي تقارن طاقتها مع طاقة مدارات p,s لنفس غلاف التكافؤ.وتعد مدارات d ذات اهمية بالغة في تكوين الروابط مع الليجاندات.ولهذا السبب تتكون المعقدات في حالة امتلاك آيون الفلز الانتقالي علي مدارات d غير الممتلئة كلياً .

3- طبيعة الرابطة فلز- ليجاند :-

(أ) العدد الذري الفعال :-

تبين ان ثبات المركبات المعقدة ترجع في بعض الاحيان المعقدة الي بلوغ ايون الفلز المركزي عدداً من الالكترونات يساوي او يساوي تقريباً عدد الكترونات ذرة الغاز النادر الذي يليه في نفس الدورة من الجدول الدوري .

ويوصف هذا العدد من الالكترونات بمثابة العدد الذري الفعال **effective atomic number** ويكتب اختصاراً **EAN** او قاعدة الثمانية عشر الكتروناً لايون الفلز المركزي.وهكذا يبدو ان استقرارييه مركبات معقدة مثل $[pt(NH_3)_6]CI_4$ ، $[CO(NH_3)_6]CI_3$ و $Mo(CO)_6$ و $Ni(CO)_4$ تعزي الي تركيب الغاز النادر لذراتها المركزية .

ويلاحظ ان ايون **Fe(II)** في المركب $[Fe(CN)_6]^{4-}$ يمتلك **36** الكتروناً وهو التركيب الالكتروني لذرة الغاز النادر **Kr** ، لكن ايون **Fe(III)** في المركب $[Fe(CN)_6]^{3-}$ يمتلك **35** الكتروناً فقط .

وقاعدة العدد الذري الفعال تعزو عدم ثبات المركب الثاني مقارنـــة بالمركب الاول الي عوزه الالكتروني.وبطريقة مماثلة تفسر الثبات الكبيـــرة للمركب $[Fe(dipy)_3]Br_2$ التي تزيد عن ثبات المركب $[Fe(en)_3]CI_3$.

وعلي الرغم من ان تفسير الثبات النسبية عل اساس قاعـــدة العـــدد الذري الفعال يبدو مقبولاً ، الا ان هذه القاعدة لا تتخذ لوحدها اساساً لصدور القرار.ومع ذلك فهي تطبق بصورة ناجحة علي عدد قليل من المركبات مثل مركبات الكربونيل ومركبات النتروزيل .

(ب) تهجيـــــن المدارات :-

ان مبدأ تهجين المدارات يفسر بصورة جيدة القوي النسبية للـــروابط التي تكونها العناصر مع الليجاندات ،والبني الجزيئية،والسلوك المغناطيســـي للمركبات المعقدة.فالرابطة الاقوي تتسم بتشابك **Overlap** فعال بين مدارين ذريين او هجينين يتصفان بطاقة متشابهة ويتناظر متشابه .

" الاسئلـــــــــــة "

1- استعمل قاعدة العدد الذري الفعال لتحمين الثبات النسبية لكل زوج مــن المركبات الاتية .



(أ) $K_2[RuCl_5NO]$, $K_3[RuCl_6]$



(ب) $K_2[O_sCl_5NO]$,$K_3[O_sCl_6]$

ملاحظة : تعد مجموعة NO واهبة لثلاثة الكترونات .

2- ما هي حالة تأكسد Cr في المركبين الاتيين وما هو سبب استقرارها ؟



.$(pyH)[CrOCI_4]$,$K_2[CrOCI_5]$

3- علــل تكــون المركــب $K_2[CrCI_6]$ عنــد فلــورة محلــول يحتــوي علي $KCl\ CrCI_3$.

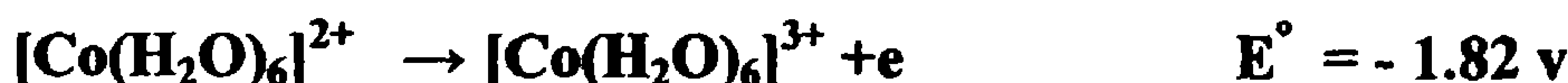
4- اختر وسيلة (الفصلان الرابع والخامس)تبرر بواسطتها وجود المركبات



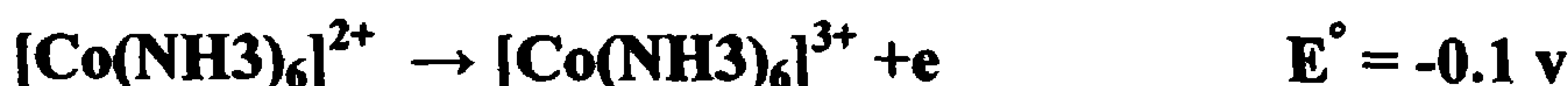
$[Co(CN)_6]^{5-}$,$K_6[Mn(CN)_6]$,$K_5[Mn(CN)_6]$

5- علل تكون المركب $K_3[CuCl_6]$ عند فلورة محلول يحتوي علي $CuCl_2$. KCl

6- لديك جهود التأكسد الاتية :



$[Co(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Co(H_2O)_6]^{3+} + e$ $E^\circ = -1.82$ v



$[Co(NH3)_6]^{2+} \rightarrow [Co(NH3)_6]^{3+} + e$ $E^\circ = -0.1$ v



$[Co(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Co(CN)_6]^{3-} + e$ $E^\circ = +0.83$ v

رتب الليجاندات حسب تسلسل ميلها لجعل حالة تأكسد الكوبلت 3+ مستقرة.اشرح ما اذا كان ايون السيانيد يميل عادة لجعل حالات التأكسد العليا او حالات التأكسد المنخفضة مستقرة .

الباب السابع

حركية وميكانيكية تفاعلات معقدات العناصر الانتقالية

البـــاب السابـــع

حركية وميكانيكيـــة تفاعـــلات معقـــدات العناصـــر الانتقاليـــة

تفاعلات التعويض للمعقدات الثمانية السطوح :

الفعاليــــة Lability :

تتغاير معدلات سرعة استبدال ليجاندات المعقدات السداسية التناســق بليجاندات أخرى بمدى واسع للغاية – من معــدلات ســرعة عاليــة جــداً ($k = \approx 10^{-9}M^{-1}S^{-1}$ عند درجة حرارة الغرفة) إلى معدلات ســرعة منخفضة جداً ($k \approx 10^{-9}M^{-1}S^{-1}$ عند درجة حرارة الغرفة) .

ونلاحظ أن ثابت معدل السرعة الذي يساوي حرارة الغرفة $10^{-9}M^{-1}S^{-1}$ يتفق مع عمر نصف مقداره $10^{-9}S$ بإستعمال تركيز مولاري من المواد المتفاعلة ، $k = 10^{-9}M^{-1}S^{-1}$ يتفق مع عمر نصف مقداره حوالي ثلاثين عاماً عند نفس الشروط .

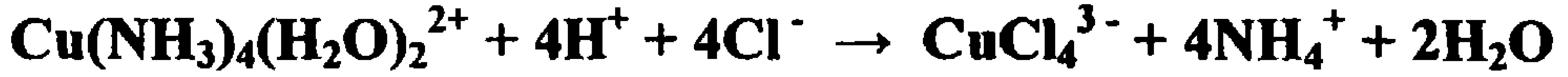
والمعقد $Co(NH_3)_6^{3+}$ هو مثال لمعقد خامل نسبياً أو لمعقــد بطــئ التفاعل . وبالرغم أن القوة الدافعة الثرموادينميكية للتفاعل الآتي كبيرة ،



$$Co(NH_3)_6^{3+} + H^+ + Cl^- \longrightarrow Co(NH_3)_5Cl^{2+} + NH_4^+$$

فأنه يجب تسخين المعقد في حامض الهيدروكلوريك 6 مولاري ولعدة ساعات لغرض الحصول على كمية قابله للإدراك من معقد الكلورد .

كما إن المعقد $Cu(NH_3)_4(H_2O)^{2+}_2$ ، من الناحية الأخرى فعال أو سريع التفاعل . فعندما يضاف محلول يحتوي على هذا الفصيل الأزرق اللون إلى حامض الهيدروكلوريك المركز ، يتحول المحلول إلى اللـــون الأخضـــر بسرعة تقدر بسرعة مزج المحاليل



$$Cu(NH_3)_4(H_2O)_2^{2+} + 4H^+ + 4Cl^- \rightarrow CuCl_4^{3-} + 4NH_4^+ + 2H_2O$$

والكيميائي الذي يرغب بتخليق معقـــد ثمـــاني الســـطوح يجـــب أن تكون لديه فكرة معينة عن فعالية المعقد لكي يختـــار الظـــروف التجريبيـــة المناسبة للتخليق .

وحين يراد تحضير أيسومر هندسي أو ضوئي معين من الضروري أن يكون معدل سرعة الأيسومره أو الراسيميه بطيئـــاً بمـــا يكفـــي لفصـــل الأيسومر النقي. ومن الواضح أن أية تعميمات أو قواعد يمكن استعمالها في تخمين الفعاليات النسبية للمعقدات تعد مهمة .

يؤثر حجم الـــذرة المركزيـــة بالســـهولة التـــي يمكـــن بواســـطتها إزاحة الليجاندات . فكلما كانت الذرة المركزيـــة أصـــغر مـــع بقـــاء بقيـــة العوامل متساوية كلما تكـــون الليجانـــدات أشـــد إرتباطـــاً ويكـــون المعقـــد أكثر خمولاً .

وهكذا فإن ثوابت معدل سرعة تبـــادل المـــذيب وجزيئـــات المـــاء المتناسقة للأيونات المائيـــة $Mg(H_2O)_6^{2+}$ و $Ca(H_2O)_6^{2+}$ و $Sr(H_2O)_6^{2+}$ تساوي $\sim10^5$, $\sim2\times10^8$, $\sim4\times10^8\ S^-$ على التوالي عند درجة حـــرارة 25 مئوية . وشحنة الذرة المركزية هي الأخرى مهمة ، فكلمـــا كانـــت الشـــحنة أعلى كلما يكون المعقد أكثر خمولاً. ويمكن رؤية هذا التـــأثير فـــي ثوابـــت سرعة تبادل الماء للأيونات المائية الآتية :

$$\begin{cases} Na(H_2O)_6^{+}(\kappa \approx 8 \times 10^9 s^{-1} ; {}^rNa^+ = 0.95\ Å) \\ Ca(H_2O)_6^{2+}(\kappa \approx 2 \times 10^8 s^{-1} ; {}^rCa^{2+} = 0.99\ Å) \end{cases}$$

وكذلك :

$$\begin{cases} Mg(H_2O)_6^{2+}(\kappa \approx 10^5 s^{-1} ; {}^rMg^{3+} = 0.65\ Å) \\ Ga(H_2O)_6^{3+}(\kappa \approx 10^3 s^{-1} ; {}^rGa^{3+} = 0.62\ Å) \end{cases}$$

ويمكن رؤية محصلة تأثير تغير الحجم والشحنة كلياً وذلك في التناقص الملحوظ في الفعالية في سلسلة المعقدات AlF_6^{3-} , SiF^{3-} , PF^- , SF_6 . كما أن إضافة قاعدة إلى محلول AlF_6^{3-} تسبب الترسب الآلي لمركب $Al(OH)_3$ ، في حين أن SF_6 لا يعاني تفاعلاً محسوساً باستعمال محاليل قاعدية مركزة ساخنة ولفترات زمنية طويلة .

ويمكن ربط درجة الفعالية أو الخمول لمعقد فلز إنتقالي بعلاقة مع تركيب ألكترونات d لأيون الفلز . وإذا أحتوى معقد معين على ألكترونات في المدارات e_g^* نقيضة الترابط يتوقع أن يكون أرتباط الليجاندات ضعيفاً نسبياً وتسهل إزاحتها .

وإذا أحتوى معقد معين على أحد مدارات t_2g شاغرة فأن الفصوص الأربعة لذلك المدار تنسجم مع الإتجاهات المتاحة لليجاند القادمة والتي تحاول إزاحة إحدى الليجاندات المتصلة ، لكي تقترب من المعقد بحصول تنافر كهروستاتيكي صغير نسبياً .

وبذلك نستنتج أن معقداً يحتوي على واحد أو أكثر من ألكترونات e_g^* أو يحتوي على أقل من ثلاثة ألكترونات d يجب أن يكون فعالاً نسبياً ، وإن معقداً يأتي تركيب ألكتروني آخر يجب أن يكون خاملاً نسبياً .

وفي الجدول التالي أمثلة لمعقدات ثمانية السطوح بجميع التراكيب الألكترونية الممكنة وهي مدرجة ومصنعة بمثابة فعاله أو خاملة ، أعتماداً على ما إذا يحصل تعويض الليجاند بأقل أو أكثر من دقيقة واحدة عند درجة حرارة الغرفة وباستعمال تراكيز مقدارها 0.1 مولاري للمركبات المتفاعلة . وجميع البيانات الواردة تنسجم مع قاعدة توب البسيطة .

تصنيف حركي للمعقدات الثمانية السطوح

فعالة		
d^0	(برم عالي)	$CaEDTA^{2-}$, $Sc(H_2O)_5OH^{2+}TiCl_6^{2-}$
d^1		$Ti(H_2O)_6^{3+}$, $VO(H_2O)_5^{2+}$, $MoCl_5^{2-}$
d^2		$V(phen)_3^{3+}$, $ReOCl_5^{2-}$
d^4		$Cr(H_2O)_6^{2-}$
d^5		$Mn(H_2O)_6^{2+}$, $Fe(H_2O)_4Cl_2^{+}$
d^6		$Fe(H_2O)_6^{2+}$
d^7		$Co(NH_3)_6^{2+}$
d^8		$Ni(en)_3^{2+}$
d^9		$Cu(NH_3)_4(H_2O)_2^{2+}$
d^{10}		$Ga(C_2O_4)_3^{3-}$
خاملة		
d^3	(برم منخفض)	$V(H_2O)_6^{2+}$, $Cr(en)_2Cl_2^{+}$
d^4		$Cr(CN)_6^{4-}$, $Mn(CN)_6^{3-}$
d^5		$Mn(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$
d^6		$Fe(CN)_6^{4-}$, $Co(en)_2(H_2O)_2^{3-}$

ويمكن استعمال نظرية المجال البلوري الكهروستاتيكية لتخمين الفعاليات النسبية لمعقدات الفلزات الإنتقالية الثمانية السطوح وذلك عند معرفة أو إفتراض تراكيب المعقدات المنشطة لتفاعلات التعويض .

والتغير في طاقة ثبات المجال البلوري عند الذهاب من المركب المعقد المتفاعل إلى المعقد المنشط يتفق مع إسهام المجال البلوري نحو طاقة تنشيط التفاعل .

وإذا أفترض أن التفاعل يحصل بميكانيكية تتضمن الخطوة المقررة للمعدل فيها تحللاً واضحاً للمعقد الأصلي ، فعندما يكون أفتراض تكون معقد منشط خماسي التناسق (هرم رباعي) أمراً مقبولاً .

إن إسهامات المجال البلوري نحو طاقة التنشيط المبنية على ذلك الإفتراض معطاة في الجدول الأول لمعقدات ذات تراكيب ألكترونية مختلفة .

وإذا أفترض أن التفاعل يحصل بميكانيكية تتضمن الخطوة المقررة للمعدل فيها اتحاد الليجاند المهاجمة مع المعقد الأصلي ، فعندها يكون افتراض تكون معقد منشط سباعي التناسق (ثنائي الهرم المخمسي) أمراً مقبولاً .

ويمكننا أن نبين الإسهامات المتفقة للمجال البلوري نحو طاقة التنشيط معطاة في الجدول التالي :

طاقات ثبات المجال البلوري والإسهام نحو طاقة التنشيط

(بوحدة Δ^{O}) لميكانيكيات تحليله (ثماني السطوح – هرم مربعي)

التركيب الألكتروني	ثماني السطوح	هرم مربعي	الإسهام نحو Ea
d^0	0	0	0
d^1	0.400	0.457	-0.057
d^2	0.800	0.914	-0.114
d^3	1.200	1.000	0.200
d^4 (برم عال)	0.600	0.914	-0.314
d^4 (برم منخفض)	1.600	1.457	0.143
d^5 (برم عال)	0	0	0
d^5 (برم منخفض)	2.000	1.914	0.086
d^6 (برم عال)	0.400	0.457	-0.057
d^6 (برم منخفض)	2.400	2.000	0.400
d^7 (برم عال)	0.800	0.914	-0.114
d^7 (برم منخفض)	1.800	1.914	-0.114
d^8	1.200	1.000	0.200
d^9	0.600	0.914	-0.314
d^{10}	0	0	0

طاقات ثبات المجال البلوري والإسهام نحو طاقات التنشيط (بوحدة Δ^{O})
لميكانيكية أتحاد ثماني السطوح – ثنائي الهرم المخمسي

التركيب الألكتروني	ثماني السطوح	ثنائي الهرم المخمسي	الإسهام نحو Ea
d^0	0	0	0
d^1	0.400	0.528	-0.128
d^2	0.800	1.056	-0.256
d^3	1.200	0.774	0.426
d^4 (برم عال)	0.600	0.493	0.107
d^4 (برم منخفض)	1.600	1.302	0.298
d^5 (برم عال)	0	0	0
d^5 (برم منخفض)	2.000	1.830	0.170
d^6 (برم عال)	0.400	0.528	-0.128
d^6 (برم منخفض)	2.400	1.548	0.852
d^7 (برم عال)	0.800	1.056	-0.256
d^7 (برم منخفض)	1.800	1.266	0.534
d^8	1.200	0.774	0.426
d^9	0.600	0.493	0.107
d^{10}	0	0	0

ومن الجدير ملاحظة أنـــه بـــالرغم مـــن الأفتراضـــات المختلفـــة المشمولة، فإن بيانات الجدول تتفق وصفياً إلى حـــد كبيـــر . وتشـــير كلتـــا مجموعتين بيانات المجال البلوري إن معقدات d^3 و d^8 ومعقـــدات d^6 ذات البرم المنخفض يجب أن تكون خاملة .

كما إن عدم الإتفاق الرئيسي بين نتائج المجال البلـــوري وتخمينـــات توب الوصفية هو في حالـــة معقـــدات d^8 التـــي تخمـــن أن تكـــون فعالـــة حسب قاعدة توب لكن أختبارات بيان المعدل الكمية بينت ، إلى حد مـــا ، إن كلا التخمينين صحيح .

وعلى الرغم من أن ثوابت المعدل للمركـــب $Ni(H_2O)_6^{2+}$ ليســـت منخفضة كما هي الحال في ثوابت المعدل المتفق للمركـــب $V(H_2O)_6^{2+}$ ذي التركيب الألكتروني d^3 ، إلا أنها على وجه التحديد اقل من ثوابـــت معـــدل جميع أيونات 2+ الأخرى المدرجة .

الميكانيكيـــــات :

يمكن استنتاج السمات العامة الآتية :

أولاً : بالنسبة لأيون معين في محلول مائي لا يتأثر معدل ســـرعة اســـتبدال جزيئة ماء متناسقة بشدة بواسطة طبيعة الليجاند القادمة .

ثانياً : إن تفاعل استبدال الماء يكون دائماً أسرع من تفاعلات التعويض التي تتضمن ليجاندات أخرى .

وهـــذه النتـــائج تفتـــرض أن التفـــاعلات تحصـــل بخطـــوتين ، تتضمن الخطوة الأولى تكوين معقـــد أيـــون مـــائي – ليجانـــد " كـــرة –

خارجية " ، والخطوة الثانية تتضمن تبادل جزيئة ماء متناسقة مع جزيئة متناسقة من خارج كرة التناسق



$$M(H_2O)_6^{n+} + L \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} M(H_2O)_6{}^{\circ}L^{n+} \qquad (1)$$



$$M(H_2O)_6{}^{\circ}L^{n+} \xrightarrow{k_2} M(H_2O)_5L^{n+} + H_2O \qquad (2)$$

وعندما تقسم ثوابت المعدل الأجمالية (K_1K_2) على ثوابت تكوين معقد خارج كرة التناسق (K_1) فالنتائج الحاصلة للثابت k_2 تكون قريبة جداً من ثوابت المعدل المتفقة لتبادل الماء . وهذه النتيجة تبين أن تكوين المعقد المنشط في الخطوة الثانية المقررة للمعدل تتألف أساساً من كسر رابطة $M-OH_2$. والمجموعة المهاجمة تؤثر في k_2 بمقدار قليل جداً .

كما إن المجموعة المهاجمة ، في بعض تفاعلات التعويض ، لا تكون مشمولة في خطوة التحلل ويتكون نتيجة ذلك مركب وسطي خماسي التناسق . وتفاعلات أيون $Co(CN)_5H_2O^{2}$ مع ليجاندات مختلفة هي أمثلة لهذه التفاعلات



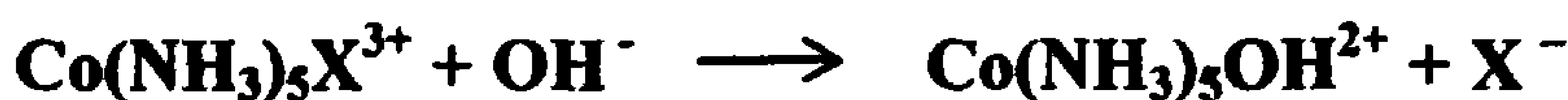
$$Co(CN)_5H_2O^{2-} \underset{k_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} Co(CN)_5{}^{2-} + H_2O$$



$$Co(CN)_5{}^{2-} + X^{-} \underset{k_4}{\overset{K_3}{\rightleftharpoons}} Co(CN)_5X^{3-}$$

والبيانات الحركية في حالة $X^{-} = Br^{-}, I^{-}, SCN^{-}, N^{-}{}_3$ تعطي للثابت K_1 نفس القيمة وهي $1.6xCO^{-3}S^{-1}$. وفي الواقع لقد حصل على نفس القيمة تقريباً لثابت معدل تفاعل تبادل الماء .

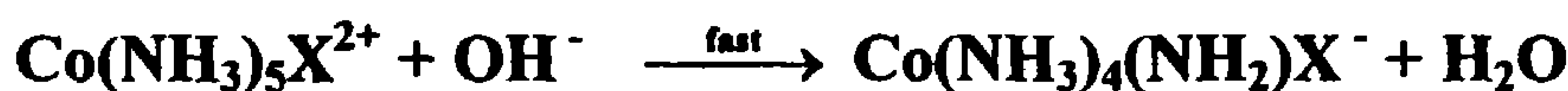
ولقد درست تفاعلات التحلل المائي القاعدي لمعقدات خماسي أمونيا كوبلت (III) بصورة شاملة



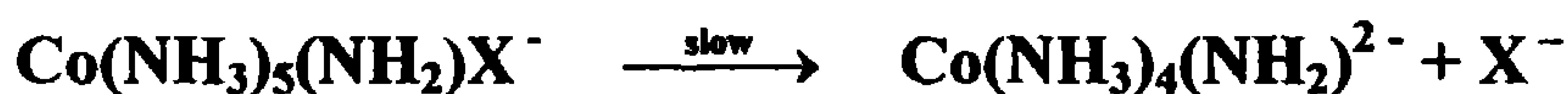
$$Co(NH_3)_5X^{3+} + OH^- \longrightarrow Co(NH_3)_5OH^{2+} + X^-$$

وهذه التفاعلات هي من الدرجة الأولى بالنسبة للمعقد ومن الدرجة الأولى بالنسبة لأيون الهيدروكسيد ، وقد يظن المرء بمعقولية ميكانيكية تتضمن مزدوجاً أيونياً بما يماثل التفاعلين (1) و (2) .

أو إزاحة ثنائية الجزيئ بسيطة يتم فيها دخول أيون الهيدروكسيد كرة التناسق أثناء مغادرة أيون X^- . لكن بيانات تجريبية شاملة بينت أن تفاعلات التحلل المائي القاعدي تحصل بواسطة الميكانيكية الآتية :



$$Co(NH_3)_5X^{2+} + OH^- \xrightarrow{fast} Co(NH_3)_4(NH_2)X^- + H_2O$$



$$Co(NH_3)_5(NH_2)X^- \xrightarrow{slow} Co(NH_3)_4(NH_2)^{2-} + X^-$$



$$Co(NH_3)_4(NH_2)^{2+} + H_2O \xrightarrow{fast} Co(NH_3)_5OH^{2+}$$

وفي هذه الميكانيكية تحدث الخطوة التحليلية والمقررة للمعدل بعد إزالة أحد البروتونات من إحدى جزيئات الأمونيا المتناسقة . وقد حصل على دليل قوي لهذه الميكانيكية وذلك من دراسات التحلل المائي بوجود أنيونات (Y^-) مختلفة . بينت هذه الدراسات أن أيونات $Co(NH_3)_5Y^{2+}$ تتكون إضافة إلى أيونات $Co(NH_3)_5OH^{2+}$.

ونسبة الناتج $Co(NH_3)_5OH^{2+}$ / $Co(NH_3)_5Y^{2+}$ تبين أعتماداً قليلاً على المجموعة المغادرة X^- ، وهي لا تعتمد على تركيز OH^- ، لكنها تعتمد على تركيز Y^- وتتغير من إحدى ليجاندات Y^- إلى أخرى . والنتائج تشير بوضوح إلى مركب وسطي فعال في جميع التفاعلات .

ولقد قدمت المناقشات الآتية لغرض تبرير الميكانيكية . يستطيع أيون x^- أن يتحلل من المعقد الذي نزع منه البرتون بسهولة أكبر من

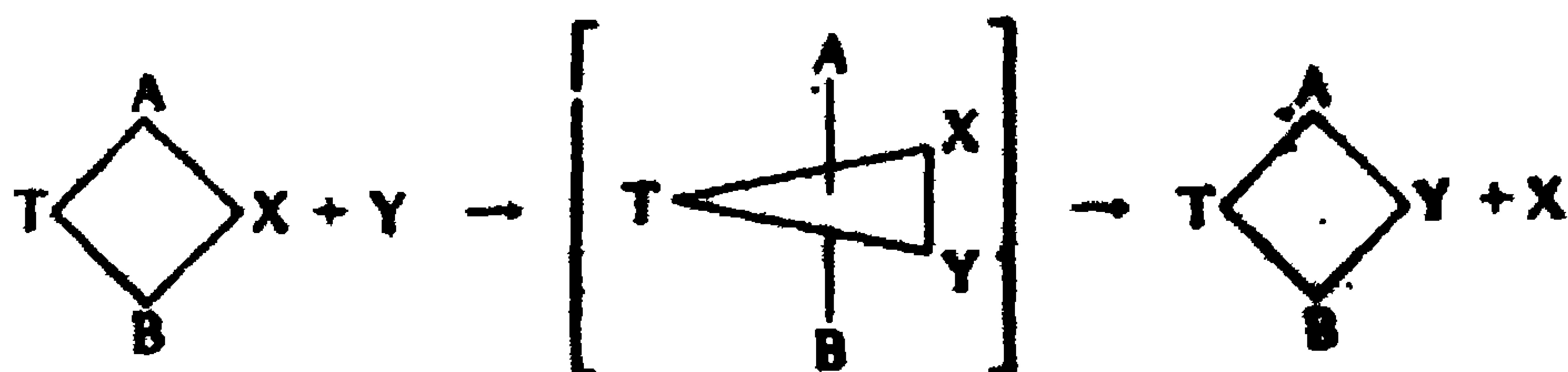
تحلله من المعقد الأصلي وذلك بسبب الشحنة الموجبة الأقل للمعقد المنزوع منه البرتون .

ويحتمل أن المركب الوسطي الخماسي التناسق يكتسب إلى حد ما ثبات بواسطة فقدان البرتون لأن ليجاند NH_2^- تستطيع أن تهب بعض كثافتها الألكترونية (من الزوج المنفرد π) إلى ذرة الكوبلت ذات العوز الألكتروني .

تفاعلات التعويض في المعقدات الرباعية المستوية :

اعتقد أن تفاعلات تعويض المعقدات الرباعية المستوية تحصل دائماً تقريباً بواسطة ميكانيكية أتحادية تشمل مركباً وسطياً يحتوي على الليجاندين المغادرة والمهاجمة كلتيهما وقد افترض أن الليجاند المهاجمة تقترب من المعقد من أحد جوانب المستوى ، أي من فوق الليجاند المراد إزاحتها .

ويفترض أن الليجاند المغادرة تتحرك إلى الأسفل بإقتراب الليجاند المهاجمة ، لكي يتخذ المركب الوسطي تركيباً ثنائي الهرم المثلثي .



كما إن مركباً وسطياً خماسي التناسق ، أو في الأقل ، معقداً منشطاً خماسي التناسق ، هو أمر مقبول على ضوء حقيقة وجود كثير من معقدات d^8 الخماسية التناسق المستقرة .

ولتفاعلات معقدات البلاتين الثنائي التكافؤ في المحلول المائي يتخذ قانون المعدل أحياناً الصيغة :

Rate = k_1 (complex) + k_2 (complex)(Y^-)

حيث Y^- هي الليجاند المهاجمة . الحد الثاني مـــع إزاحـــة الليجانـــد الثنائية الجزيئي بواسطة ليجاند Y^- المهاجمة ، ويتفق الحد الأول مع مســـلك ثنائي الخطوة تزاح فيه الليجاند المغادرة أولاً من قبل جزيئة ماء في خطـــوة مقررة للمعدل ومن ثم تزاح جزيئة الماء المتناسقة بصورة ســـريعة نســـبياً بواسطة الليجاند Y^- .

ولقد بينت البيانات الحركية حول كثير من معقدات البلاتين الثنـــائي التكافؤ المختلفة أن معدل سرعة تفاعل التعويض يعتمد على طبائع الليجانـــد المهاجمة ، والليجاند المغادرة ، والليجاند الواقعة في الموقع ترانز – بالنسبة لليجاند المغادرة .

وتسمي العلاقة ما بين معدل سرعة التفاعل والليجاند الموجودة فـــي الموقع ترانز – بالنسبة لليجاند المغادرة ، تدعى بتأثير ترانز **trans effect** ، وسنشرح هذا التأثير قبل تأمل تأثيرات الليجاند المهاجمة والليجاند المغادرة .

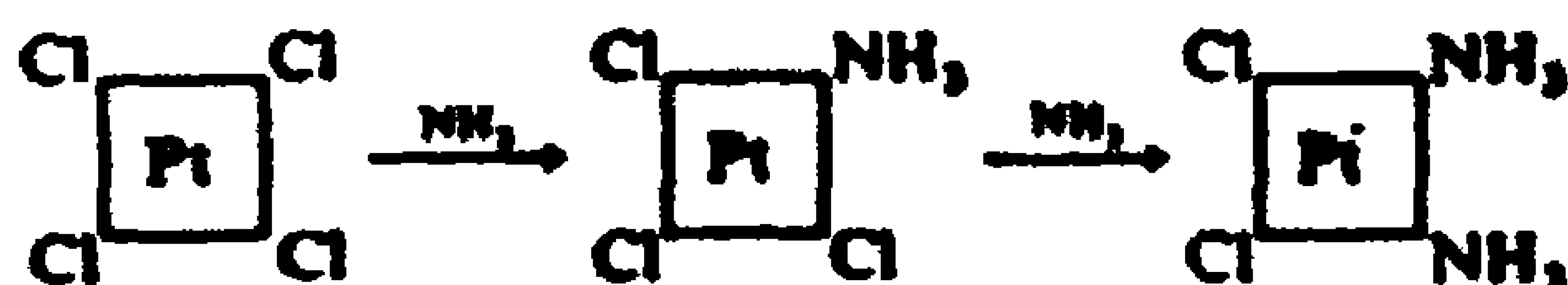
تأثيـــر ترانـــز – الحركـــــي :-

ويمكن وضع الليجاندات بتسلسل وفقاً لقابليتها فـــي زيـــادة فعاليـــة **labilige** الليجاندات (جعلها حساسة نحو التعويض) المغادرة المَوجودة في الوقع ترانز . الليجاندات في القائمة الآتية معطاة حسب تسلسل تزايد تـــأثير ترانزتها (أي حسب تزايد قابليتها في زيادة فعالية الليجاندات المقابلة لها في الموقع ترانز) .

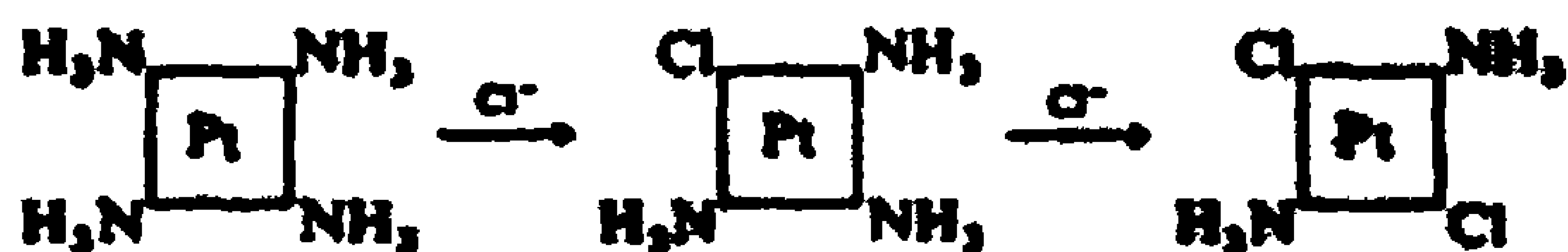
ability): $H_2O < OH^- < F^- \approx RNH_2 \approx py \approx NH_3 < Cl^- < Br^- < SCN^- \approx I^- \approx NO_2^- \approx C_6H_5^- < SC(NH_2)_2 \approx CH_3^- < NO \approx H^- \approx PR_3 < C_2H_4 \approx CN^- \approx CO$.

وهذا التأثير يوضح بواسطة تفاعل أيـون $PtCl_4^{2-}$ مـع جزيئتـي أمونيا . بعد أن يكون أحد أيونات الكلوريد قد أزيح يبقى نوعان من أيونـات الكلوريد في المعقد ، وهما أيون الكلوريد في الموقع ترانز بالنسـبة لجزيئـة الأمونيا ، وأيونا الكلوريد في الموقع ترانز بالنسبة لبعضهما .

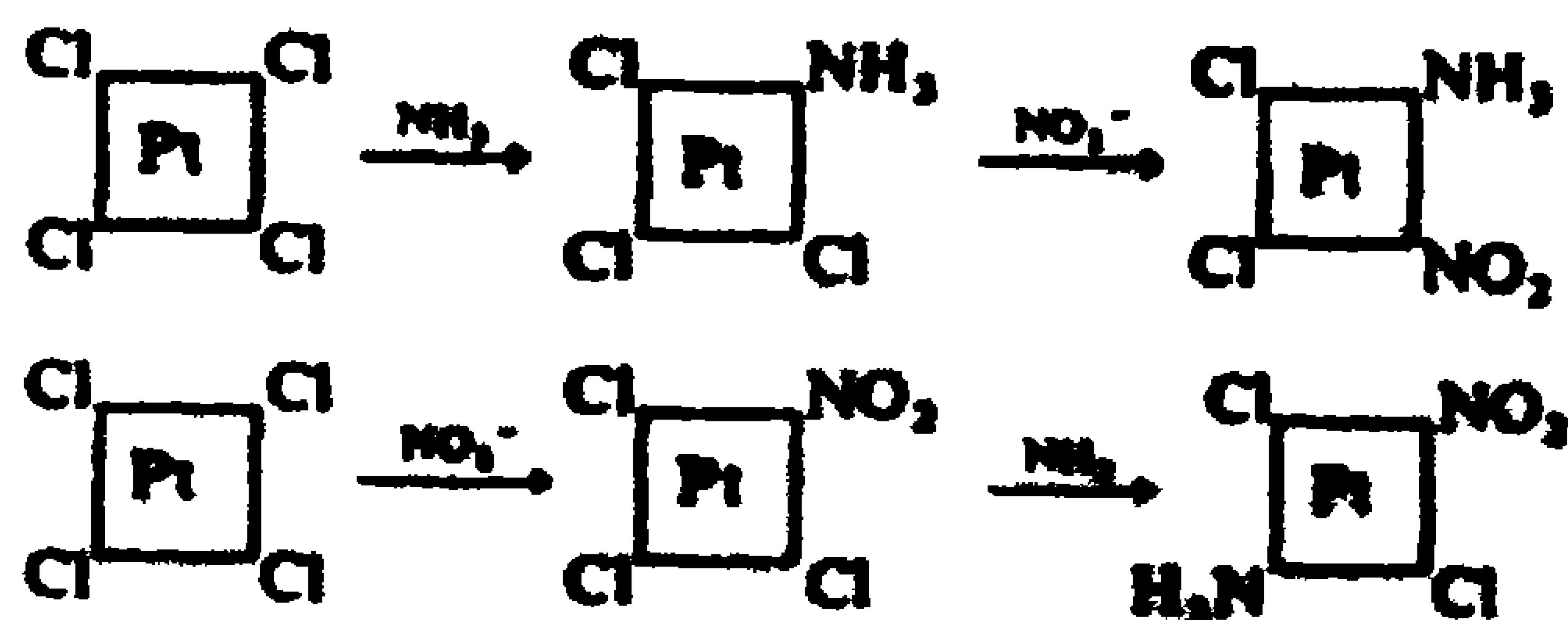
وبما أن أيون الكلوريد يوجه للموقع ترانز أكثر من الأمونيا ، فـإن أيوني الكلوريد في الموقع ترانز بالنسبة لبعضـهما يكونـان أكثـر فعاليـة من أيون الكلوريد في الموقـع ترانـز بالنسـبة للأمونيـا . ولـذلك فـإن جزيئة الأمونيا الثانية تزيح أحد أيوني الكلوريد الأكثر فعالية ويتكون المعقـد Cis - $Pt(NH_3)_2Cl_2$.



ويمكـن تحضـير Trans - $pt(NH_3)_2Cl_2$ بواسـطة تفاعـل $Pt(NH_3)_4^{2+}$ مع أيوني كلوريد . الخطوة الأولـى تعطـي $Pt(NH_3)_3Cl^+$ التي تحتوي على جزيئتي أمونيا في الموقع ترانز بالنسبة لبعضهما ، وجزيئة أمونيا في الموقع ترانز بالنسبة لأيون الكلوريد . وجزيئة الأمونيـا الأخيـرة تزداد فعاليتها بواسطة لأيون الكلوريد المقابل لها ولذلك فهـي تـزاح فـي الخطوة الثانية :



ويمكن استعمال تأثير ترانز كأساس لتخليق كثير من معقدات البلاتين الأيسومرية الأخرى . فعلى سبيل المثال يحضر المركبان سـز- وترانـز- $PtNH_3NO_2Cl_4^-$ من $PtCl_4^{2-}$ بواسطة المسالك الآتية :



ونلاحظ أنه يحصل على أيسومر مختلف وذلك في حالة عكس تسلسل ادخال الليجاندات .

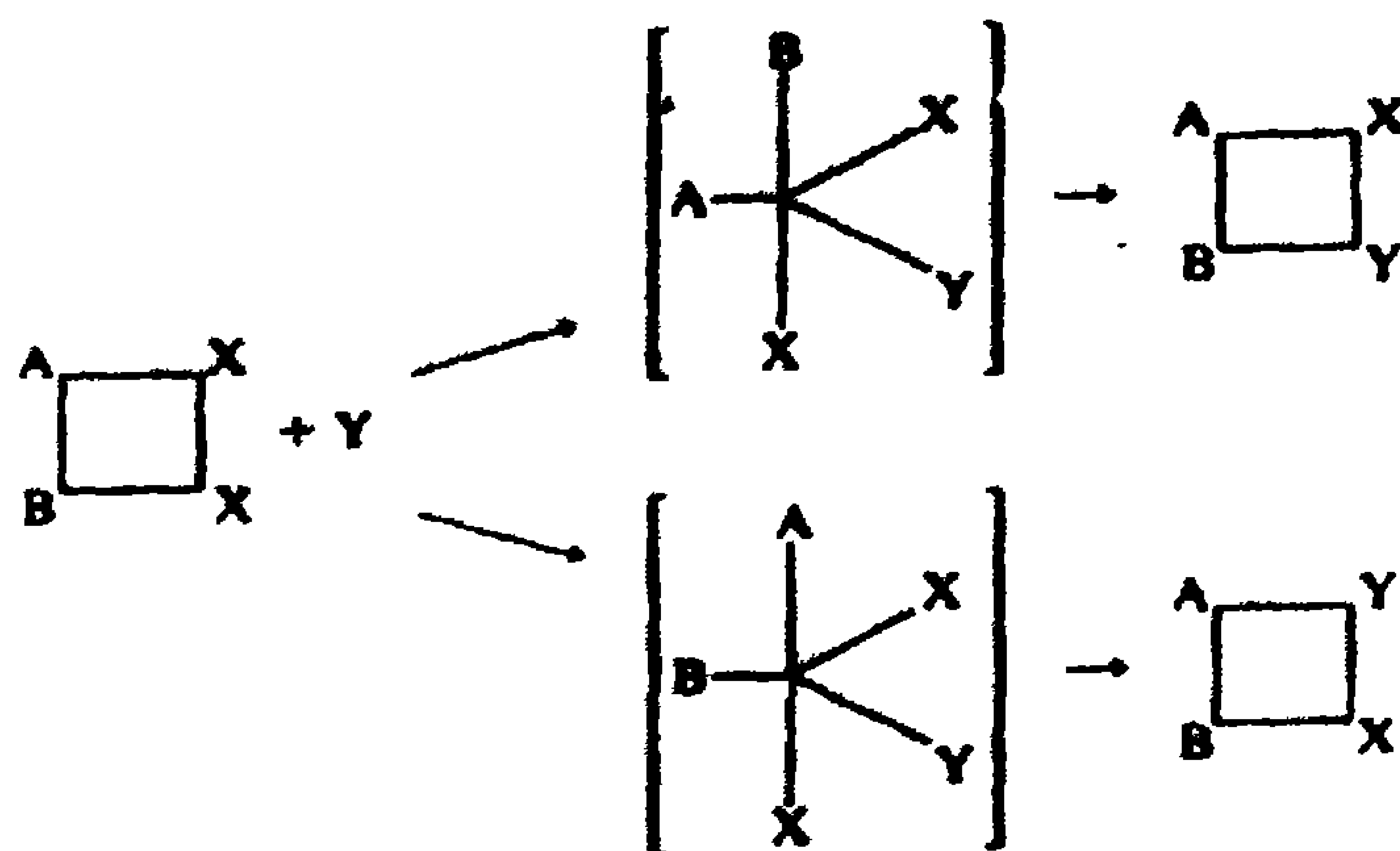
وتبين الآن إمكانية تبرير ترانز – على أساس تكون مركب وسـطي بشكل ثنائي الهرم المثلثي . وفي هذا المركـب الوسـطي تشـغل المواقـع الأستوائية الثلاثة لشكل ثنائي الهرم المثلثي .

ولقد أشرنا فيما سبق أنه فـي معقـد d^8 الثنـائي الهـرم المثلثـي تتفاعل مـدارات d_π الممتلئـة مـع الليجانـدات الأسـتوائية أكبـر مـن تفاعلهـا مـع الليجانـدات المحوريـة . ولـذلك فـإن التـرابط الراجـع $d_\pi \rightarrow \pi^*$ وتنافرات $d_\pi - P_\pi$ غير الرابطة يؤثران في ترابط الليجانـدات الأستوائية أكثر من تأثيرهما في ترابط الليجاندات المحورية .

ويبدو أيضاً أن مدارات 6 الذرية للفلز في الموقع الأستوائية تكون إلى حد ما ذات كهروسالبية أكثر مما لمدارات 6 الذرية في المواقع المحورية ، وربما أن سبب ذلك هو صفة s الأكبر التي تتمتع بها المدارات الأستوائية .

ونتيجة ذلك هو أن الليجاندات القاعدية القوية التي تتصف ذراتها الواهبة بكهروموجبية نسبية تميل لتحييذ المواقع الأستوائية على المواقع المحورية (مع بقاء العوامل الأخرى متساوية) . فيالتفاعلات الآتية ، تحدد البنية الهندسية للنتائج الرئيسي بواسطة قابلية **B , A** النسبية على التوجيه إلى الموقع ترانز . والتفاعل الأسرع يتفق مع المركب الوسطي الثنائي الهرم المثلثي الأكثر استقراراً .

ومن الواضح أن الليجاندات ذات التوجيه الأقوى إلى الموقع ترانز هي الليجاند التي تعطي المركب الوسطي الأكثر استقراراً وذلك عندما تكون في موقع وليس في موقع محوري . وهكذا فإن الليجاندات ذات التوجيه ترانز القوي هي ليجاندات التي تشترك في ترابط راجع قوي (CN^- , **CO** أوليفينات إلخ)



أو هي الليجاندات ذات الوهب σ القــوي (PR_3, H^-, CH_3^- وإلــخ) . والليجاندات ذات الوهب π القوي (NH_2^-, OH^-, H_2O وإلخ) توجــه بصورة ضعيفة إلى الموقع ترانز .

<u>تأثير الليجاندات المهاجمة والمغادرة :</u>

إذا كونت الليجاند المهاجمة مع ذرة البلاتــين رابطــة أقــوى مــن الرابطة التي تكونها المجموعة المغادرة ، فإن الخطــوة المقــررة للمعــدل هي تكوين الرابطة بين البلاتين والليجاند المهاجمة . فعلى سبيل المثال ، في تفاعل من نوع



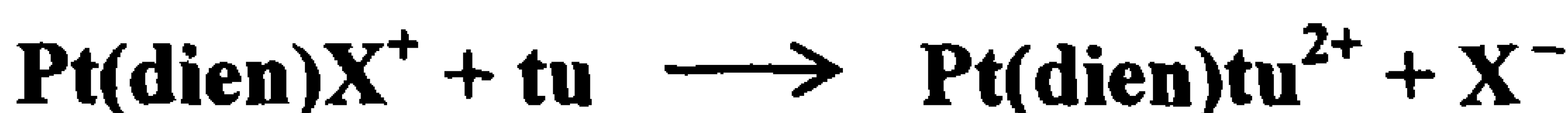
$$\text{Trans-PtA}_2\text{Cl}_2 + Y^- \longrightarrow \text{trans-PtA}_2\text{ClY} + Cl^-$$

يزداد معدل سرعة التفاعل حسب التسلسل الآتي لليجاندات المهاجمة :



$$OR^- < Cl^- \approx py \approx NO_2^- < N_3^- < Br^- < I^- < SO_3^{2-} < SCN^- < CN^-$$

وإذا كونت الليجاند المهاجمة رابطة أقوى من تلــك التــي تكونهــا المجموعة المغادرة ، فإن معدل السرعة من حيث الجوهر لا يعتمــد علــى طبيعة الليجاند المغادرة ، غير أن إذا كونت الليجاند المغادرة رابطة أقوى من تلك التي تكونها الليجاند المهاجمة ، فإن معدل السرعة يعــد دالــة لطبيعــة الليجاند المغادرة . ولقد وجد كلا الموقفين في تفاعلات ثايويوريا مع معقدات من نوع $Pt(dien)X^+$:



$$Pt(dien)X^+ + tu \longrightarrow Pt(dien)tu^{2+} + X^-$$

ومعدل السرعة من حيث الجوهر هو نفسه لليجاندات مغادرة ضعيفة الأرتباط نسبياً مثل I^-, Br^-, Cl^- غير أنه يبين أتجاهاً محدداً مع ليجاندات مغــادرة أقوى أرتباطاً :



$$Cl^- \approx Br^- \approx I^- >> N_3^- \approx NO_2^- > SCN^- > CN^-$$

البيريدين هو ليجاند ضعيفة الأرتباط نسبياً ، وفي تفاعلات من نوع



$$Pt(dien)X^+ + py \longrightarrow Pt(dien)py^{2+} + X^-$$

ويبين معدل سرعة التفاعل أتجاهاً ملحوظاً وحتى بين الليجاندات المغادرة الضعيفة الأرتباط :



$$NO_3^- > H_2O > Cl^- > Br^- > I^- > N_3^- > SCN^- > NO_2^- > CN^-$$

وذلك لسلسلتي الليجاندات المهاجمة والمغادرة شبه قريب لسلسلة تأثير ترانز ، غير أن يلاحظ فروق محدودة . وربما أن بعض هذه الفروق يرجع إلى حقيقة أن سلسلتي الليجاندات المهاجمة والمغادرة تتأثران بواسطة الأختلافات في مذوبة الليجاندات ، في حين أن سلسلة تأثير ترانز لا تعتمد على تأثيرات التمذوب .

تفاعلات تأكسد – أختزال :

الإنتقال الألكتروني خارج كرة التناسق :

يعاني كثير من المعقدات تفاعلات تأكسد – أختزال بسرعة تفوق كثيراً سرعة معاناتها لتفاعلات التعويض . وحين يشترك معقدان من هذا النوع في تفاعل تأكسد – أختزال ، من الواضح أن الإنتقال الألكتروني يجب أن يحدث خلال غلافي التناسق السليمين لأيوني الفلزين .

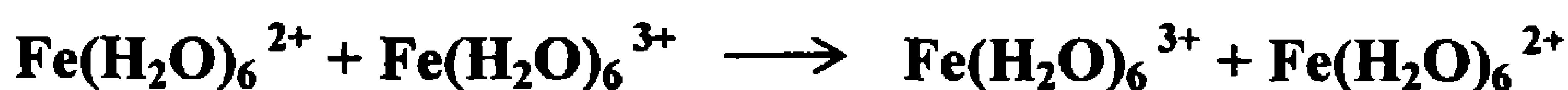
وتسمي هذه التفاعلات بتفاعلات الإنتقال الألكتروني خارج كرة التناسق . وفيما يأتي مثال لهذه التفاعلات :



$$Fe(CN)_6^{4-} + IrCl_6^{2-} \longrightarrow Fe(CN)_6^{3-} + IrCl_6^{3-}$$

حتى وإن كان أحد المعقدين فعالاً ، فإن التفاعل يحصل عموماً بميكانيكية خارج كرة التناسق وذلك عندما لا يمتلك المعقد الخامل ذرة واهبة يمكن استعمالها لتكوين جسر مع المعقد الفعال . وعلى سبيل المثال ، إن هذا هو الموقف في أختزال $Co(NH_3)_6^{3+}$ بواسطة $Cr(H_2O)_6^{2+}$.

وأبسط أنواع تفاعلات تأكسد – أختزال خارج كرة التناسق هي تلك التي لا توجد فيها محصلة تفاعل ، أي هي تفاعلات تبادل ألكتروني مثل التفاعل الآتي :



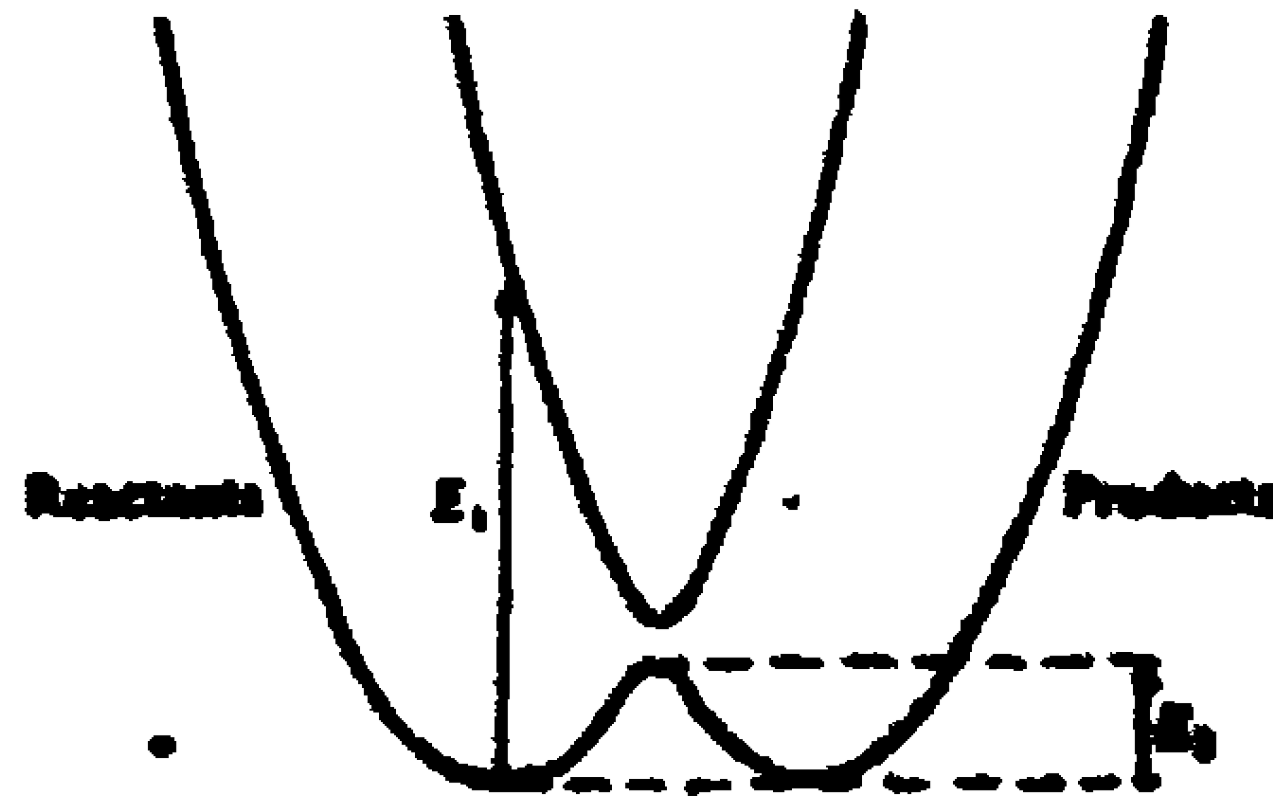
$$Fe(H_2O)_6^{2+} + Fe(H_2O)_6^{3+} \longrightarrow Fe(H_2O)_6^{3+} + Fe(H_2O)_6^{2+}$$

ويمكن تتبع معدلات سرعة هذه التفاعلات بواسطة استعمال المقتفيات النظائرية . يمكن تصوير إنتقال أحد الألكترونات من معقد واحد إلى معقد آخر ذي صيغة وتركيب عام مشابهين بمثابة إنتقال ألكتروني من إحدى حالات النظام ككل إلى حالة أخرى .

تعتمد الطاقات النسبية لحالتي النظام على البنيتين الهندسيتين للمعقدين . يبين الشكل التالي مستويات الطاقة دالة لأحداثي تركيبي معين للنظام . وهذا الأحداثي يمكن أن يكون ، على سبيل المثال ، معدل طول رابطة فلز – ليجاند لأحد المعقدين مطروحاً منه معدل طول رابطة فلز – ليجاند للمعقد الآخر ، أثناء بلوغ مسافة فلز – فلز ثابتة .

وأكثر الحالات استقراراً للمواد المتفاعلة (أي ، الحالة الأبتدائية) تتفق مع الحالة الدنيا في الجهة اليسرى ، حيث للفصيل المختزل مسافة فلز –

ليجاند أكبر مما عليه للفصيل المؤكسد . إن الإنتقال الألكتروني عند هذه النقطة يتطلب إمتصاص الطاقة المشار إليها بواسطة E_1 في الشكل التالي :



الطاقة الكامنة لنظام تبادل ألكتروني متناظر على إمتداد إحداثي تركيبي معين للنظام ككل

وسيكون للفصلين الناتجين طاقة عالية مادام للفصيل المؤكسد طول رابطة فلز – ليجاند كبيراً وللفصيل المختزل طول رابطة فلز – ليجاند صغيراً . وإذا قصرت أولاً مسافة فلز – ليجاند للفصيل المتفاعل المختزل ثم طولت مسافة فلز – ليجاند للفصيل المتفاعل المؤكسد ، يمكن أختزال فاصل (فجوة) الطاقة الألكترونية بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل .

ويكون فاصل الطاقة في حده الأدنى عندما يكون للمعقدين نفس الأبعاد . وإرتفاع حاجز الطاقة عند هذه النقطة المشار إليه بواسطة E_2 في الشكل ، يتفق مع إسهام إعادة التنظيم التركيبي نحو طاقة تنشيط التبادل الألكتروني . وعلى هذا الأساس ، نتوقع أن التبادل الألكتروني بين معقدين ذوي حجم متشابه يجب أن يكون أسرع من التبادل الألكتروني بين معقدين لهما حجم مختلف .

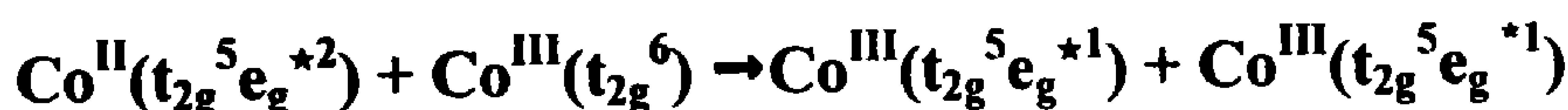
وثمة تغيرات كبيرة نسبياً في الحجم يمكن أن تصـــاحب إزالـــة أو إضافة أحد ألكترونات *eg ، وإن تفاعلات التبادل الألكتروني التي تتضـــمن تبدلاً في عدد ألكترونات *eg تكون بصورة عامة أبطأ من التفاعلات التـــي تتضمن تبدلاً في عدد ألكترونات t_2g فقط . يمكـــن ملاحظـــة هـــذا التـــأثير الألكتروني في بيانات ثابت المعدل في الجدول التالي :

ثوابت المعدل لتفاعلات التبادل الألكتروني

التفاعل	$k, M^{-1}s^{-1}$ (25°C)
$Cr(H_2O)_6{}^{2+} + Cr(H_2O)_6{}^{3+}$	2×10^{-5}
$Co(NH_3)_6{}^{2+} + Co(NH_3)_6{}^{3+}$	$< 10^{9}$
$Co(en)_3{}^{2+} + Co(en)_3{}^{3+}$	1.4×10^{-4}
$CoEDTA^{2-} + Co(H_2O)_6{}^{3+}$	1.4×10^{-4}
$Co(H_2O)_6{}^{2+} + Co(H_2O)_6{}^{3+}$	~5
$Co(o\text{-}phen)_3{}^{2+} + Co(o\text{-}phen)_2{}^{3+}$	1.1
$V(H_2O)_6{}^{2+} + V(H_2O)_6{}^{3+}$	1.0×10^{-2}
$Fe(H_2O)_6{}^{2+} + Fe(H_2O)_6{}^{3+}$	4
$Fe(CN)_6{}^{4-} + Fe(CN)_6{}^{3-}$	740
$Fe(o\text{-}phen)_3{}^{2+} + Fe(o\text{-}phen)_3{}^{3+}$	$> 10^{5}$
$Ru(NH_3)_6{}^{2+} + Ru(NH_3)_6{}^{3+}$	8×10^{2}
$O_6(bipy)_3{}^{2+} + O_6(bipy)_3{}^{3+}$	5×10^{4}
$IrCl_6{}^{3-} + IrCl_6{}^{2-}$	10^{3}

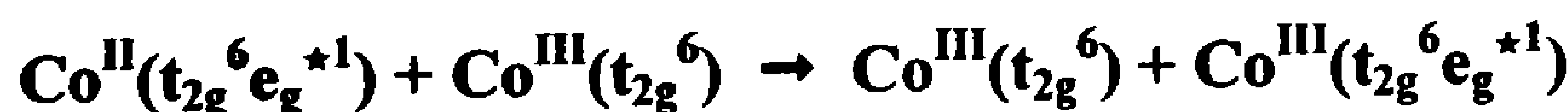
والتبادل الألكتروني بين $Cr(H_2O)_6^{\ 3+} - Cr(H_2O)_6^{\ 2+}$ وفي عدد من تفاعلات التبادل الألكتروني لنظام $Co(II) - Co(III)$ بطئ جداً ، في حين أن جميع تفاعلات التبادل الأخرى سريعة نسبياً . ومع ذلك ، فإن تفاعلات التبادل لنظام $Co(II) - Co(III)$ تتطلب تعلقياً خاصاً .

والإنتقال البسيط لألكترون واحد من $Co(II)$ إلى $Co(III)$ يؤدي إلى حالة إثارة لكل من الأيونات الناتجة ويتضمن معقداً منشطاً غير متناظر :



$$Co^{II}(t_{2g}^{5}e_g^{*2}) + Co^{III}(t_{2g}^{6}) \rightarrow Co^{III}(t_{2g}^{5}e_g^{*1}) + Co^{III}(t_{2g}^{5}e_g^{*1})$$

ونظراً لأن تناظر التفاعل يتطلب من الخطوتين المؤديتين إلى ومن المعقد المنشط أن تكونا متناظرتين ، فأن هذه العملية غير مقبولة . ولقد اعتقد إن التفاعل في الواقع يتضمن حالة إثارة مركب متفاعل واحد . فإذا أثير $Co(III)$ إلى التركيب الألكتروني $t_{2g}^{4}eg^{*2}$ ، يمكن أن يحصل التفاعل المتناظر الآتي :



$$Co^{II}(t_{2g}^{6}e_g^{*1}) + Co^{III}(t_{2g}^{6}) \rightarrow Co^{III}(t_{2g}^{6}) + Co^{III}(t_{2g}^{6}e_g^{*1})$$

وفي كلتا الحالتين ، تسهم طاقة الإثارة نحو طاقة التنشيط ولذلك فإن أغلب تفاعلات تبادل الأنظمة $Co(II) - Co(III)$ تكون بطيئة . لكنه في حالة $Co(H_2O)^{3+}$ ، يلاحظ أن قوة المجال الليجاندي منخفضة وإن الإثارة إلى حالة البرم العالي سهلة ، وبذلك يكون التبادل الألكتروني لنظام $Co(H_2O)^{3+}_6 - Co(H_2O)^{2+}_6$ سريعاً .

وفـــي حالـــة $Co(O\text{–}phen)^{2+}{}_3$ ، يلاحـــظ إن قـــوة المجـــال الليجاندي عالية جداً وإن الإثارة إلى حالة البرم المنخفض ســـهلة . ولـــذلك فالتبادل الألكتروني فـــي نظـــام $Co(O - phen)_3^{2+}$ - $Co(O - phen)_3^{3+}$ سريع أيضاً .

كما أن جزءاً من معدل الســـرعة المتزايـــد لتفاعـــل تبـــادل نظـــام $Co(O - phen)^{2+}{}_3$ - $Co(O - phen)_3^{3+}$ يمكن أن يعزى إلى تأثير آخـــر ، وهو أيضاً يجعل تفاعـــل تبـــادل نظـــام $Fe(o\text{–}phen)^{2+}{}_3$ - $F(o\text{–}phen)_3^{3+}$ أسرع مما عليه في أنظمة Fe(II) – Fe(III) الأخرى .

وزيـــادة الســـرعة الأخيـــرة ربمـــا تعـــزى إلـــى الحقيقتـــين ، (1) الليجاند o–phen عبارة عن نظام أروماتي يمكن أختزاله بسهولة نسبياً إلى جذر أنيوني ، (2) الإنتشار الألكتروني في معقـــدات o–phen يســـاعد الألكترون المنتقل أن يخترق أغلفة التناسق بسهولة .

إن تفـــاعلات تأكســـد أختـــزال خـــارج كـــرة التناســـق التـــي يوجـــد فيهـــا محصـــلة تغيـــر كيميـــائي هـــي فـــي العـــادة أســـرع مـــن تفاعلات التبـــادل الألكترونـــي المتفقـــة . وبعـــض لبيانـــات معطـــاة فـــي الجدول التالي :

وفي العادة كلما كانت القوة الدافعة الثرموداينميكيـــة أكبـــر لتفاعـــل أكسدة – أختزال معين، كلما يكون معدل السرعة أكبر . يمكن الحصول على تقدير تقريبي لثابت المعدل k_{12} من التفاعل الآتي :

$$k_{12} \approx (k_{11}k_{22}k_{12})^{1/2}$$

وهنا k_{11} , k_{22} هما ثابتا المعدل لتفاعلات التبادل الألكتروني، و k_{12} هو ثابت الاتزان .

مقارنة بين ثوابت معدلات تفاعلات تأكسد – أختزال وتفاعلات التبادل الألكتروني

التفاعـــــــل	$k, M^{-1}s^{-1}$
$Fe(CN)_6^{4-} + IrCl_6^{2g-}$	3.8×10^5
$Fe(CN)_6^{4-} + Fe(CN)_6^{3-}$	7.4×10^2
$IrCl_6^{3-} + IrCl_6^{2-}$	10^3
$Cr(H_2O)_6^{2+} + Fe(H_2O)_6^{3+}$	$\sim 2 \times 10^3$
$Cr(H_2O)_6^{2+} + Cr(H_2O)_6^{3+}$	$< 2 \times 10^{-5}$
$Fe(H_2O)_6^{2+} + Fe(H_2O)_6^{3+}$	4
$Fe(o\text{-}phen)_3^{2+} + Co(H_2O)_6^{3+}$	1.4×10^4
$Fe(o\text{-}phen)_3^{2+} + Fe(o\text{-}phen)_3^{3+}$	10^5
$Co(H_2O)_6^{2+} + Co(H_2O)_6^{3+}$	~5
$Fe(H_2O)_6^{2+} + Co(H_2O)_6^{3+}$	10^{++}
$Fe(H_2O)_6^{2+} + Ru(NH_3)_6^{3+}$	0.9^{++}
$Co(H_2O)_6^{2+} + Co(H_2O)_6^{3+}$	$\sim 1^{++}$

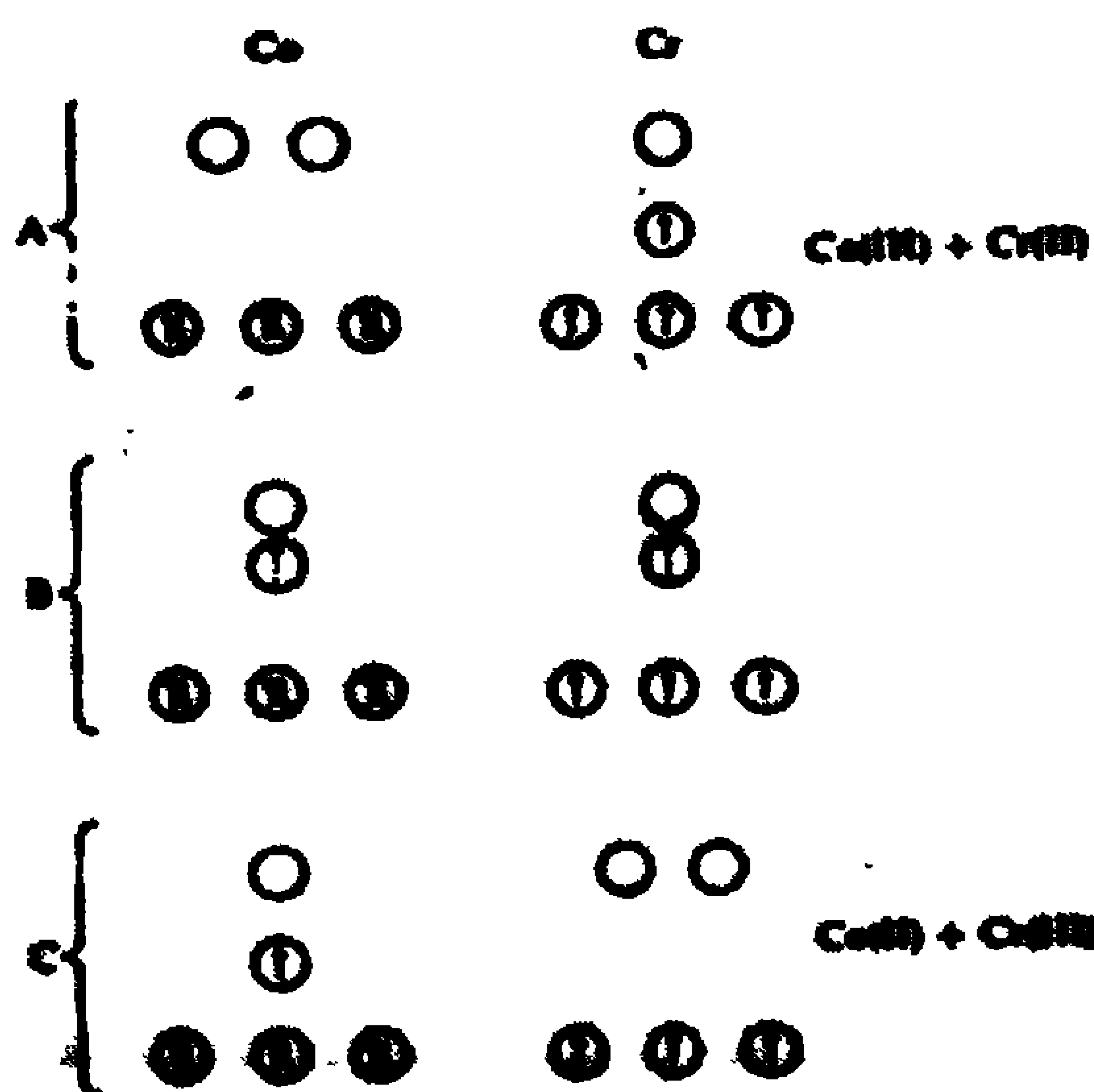
تفاعلات تأكسد – أختزال داخل كرة التناسق :-

وفي تفاعل تأكسد – أختزال داخل كرة التناسق يتصل أيونا الفلــزين في لمعقد المنشط خلال ليجاند جسرية مشتركة لكلا غلافي التناسق . وقد تم الحصول على برهان حاسم لمثل هذه الميكانيكية من قبل توب والعاملون معه ، حيث بينوا أن يون الكروم الثنائي التكافؤ في المحلــول المــائي يتأكســد بواسطة المعقد $Co(NH_3)_5X^{2+}$ ليعطي الفصيل $Cr(H_2O)_5X^{2+}$.

وهذه النتيجة تبرهن أنه ، في تفاعل تأكسد – أختزال ، ينتقل أيون X^- مباشرة من Co(III) إلى Co(II) وأنه في المعقد المنشط تتصل ذرتـا الفلـزين عـن طريـق جسـر بواسـطة أيـون X^- ، كمـا مبـين فـي التركيب الآتي : $(NH_3)_5CoXCr(H_2O)_5{}^{4+}$

وقد أختير نظام التفاعل الخاص هـذا لأن معقـد Co(III) يحـتفظ بوحدته التمامية في المحلول لفترات زمنيـة طويلـة ، وإن كـلا معقـدين Co(III) ، Co(II) فعال ومعقـدات Cr(III) خاملـة . وكـل مـن هـذه الخصائص الكيميائية كان ضرورياً لنجاح التجربة .

ويمكن أن نبين أن إنتقال x^- من Co(III) إلى Co(II) يحبذ إنتقـال الألكترون من Co(II) إلى Co(III) . إن تراكيب ألكترونـات d للفلـزين مبينة في الشكل التالي ، حيث المرحلة A قبل إنتقال الألكترون ، والمرحلة B في المعقد المنشط ، والمرحلة C تأتي مباشرة بعد إنتقال الألكترون .



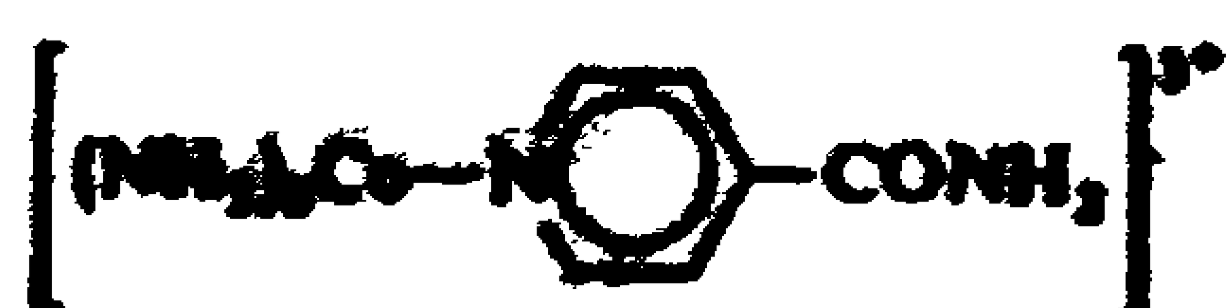
(التغيرات التي تصيب مدارات d الخاصة بذرتي Cr , Co أثناء حركة X^- من Co إلى Cr . يحصل الإنتقال الألكتروني عند المرحلة B)

ونجد في المرحلة A ، قبل أن يكون X^- قـد أنحـرف نحـو ذرة الكروم ، يكون للألكترون في مدار d 6 طاقة تقل طاقة مدارات d 6 الخاصة بذرة الكوبلت . عندما يتحرك X^- نحو ذرة الكروم ، تتفصم مستويات طاقة مدارات d 6 الخاصة بذرة الكوبلت عند إنخفاض مركز ثقلها .

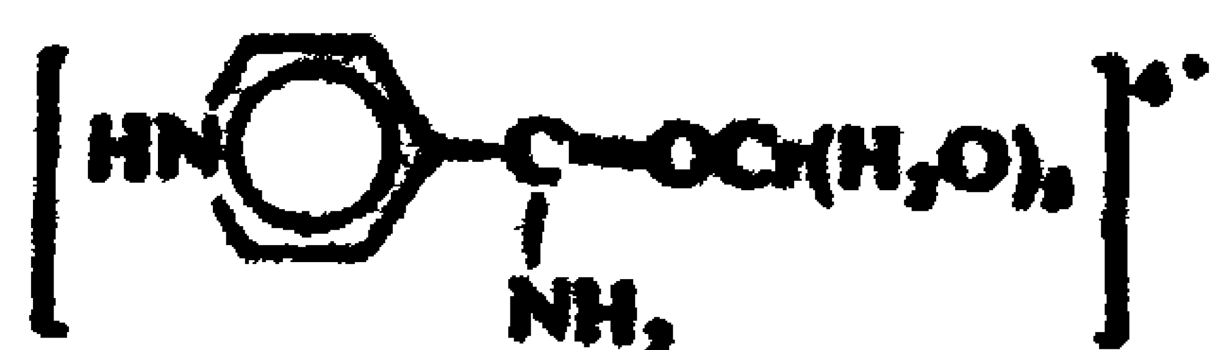
وتتحرك مستويات طاقة مدارات d 6 الخاصة بذرة الكروم معاً عنـد أرتفاع مركز قلها . يحصل الإنتقال الألكتروني حين تكون طاقة أقل مدارات d 6 الخاصة بذرة الكروم . والإنحراف الأبعد لأيون X^- يصطاد الألكترون على ذرة الكوبلت ويكمل إنتقال X^- إلى ذرة الكروم .

<u>الإنتقال الألكتروني خلال جسور ممتدة :</u>

يؤدي أختزال $Co(NH_3)_5py^{3+}$ بواسطة $(k=4\times10^{-3}M^{-1}S^{-1})Cr(H_2O)_6^{2+}$ إلى تكون $Cr(H_2O)_6^{3+}$ بمثابة الناتج الوحيد المحتوي على الكروم . ومـن دون شك أن التفاعل يحصل بميكانيكية خارج كرة التناسق . ومـن ناحيـة أخرى يتفاعل المعقد

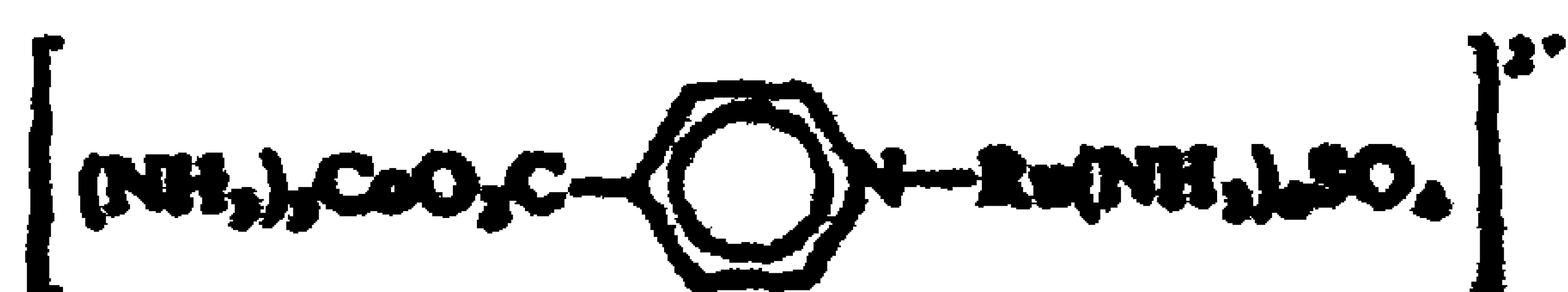


مع $Cr(H_2O)_6^{2+}$ بسـرعة أكبـر بكثيـر $(k = 17.4\ M^{-1}S^{-1})$ ليعطي معقد الكروم الثلاثي التكافؤ الآتي :



ولقد أثبتت التجارب المنفصلة أن الفصيل الأخير هو الناتج الأولـــي المباشر ، ولذلك فمن المؤكد أن Cr(II) يهاجم المعقد الأصلي عند مجموعة كيتو keto البعيدة وأن الألكترون ينتقل إلى Co(III) خلال الروابط المتقارنة لمجموعة أيزونيكوتين أمايد[1] .

حضر أسيد وتوب Isid and Taube المعقد

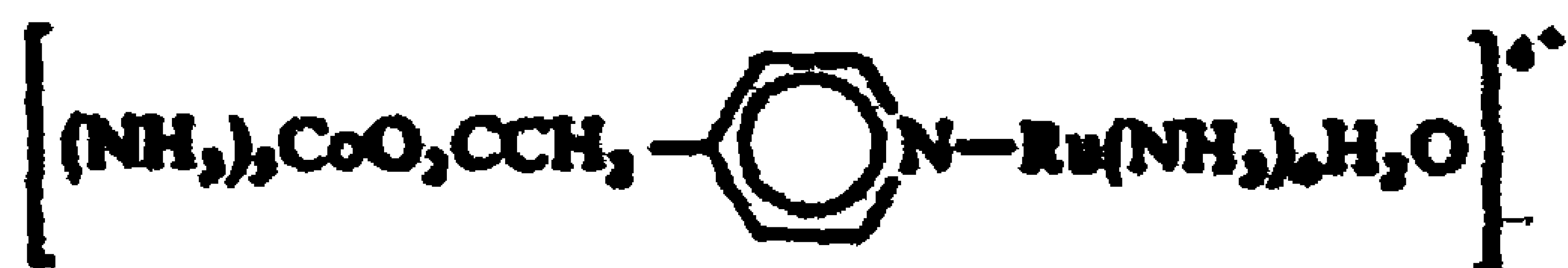


بصيغة Co(III) – L – Ru(II) ، وقـــد قـــدرا بواســـطة قياســـات طيفيـــة معدل $(k = 1\times10^{-2}S^{-1})$ تفاعل الإنتقال الألكتروني الضمني :



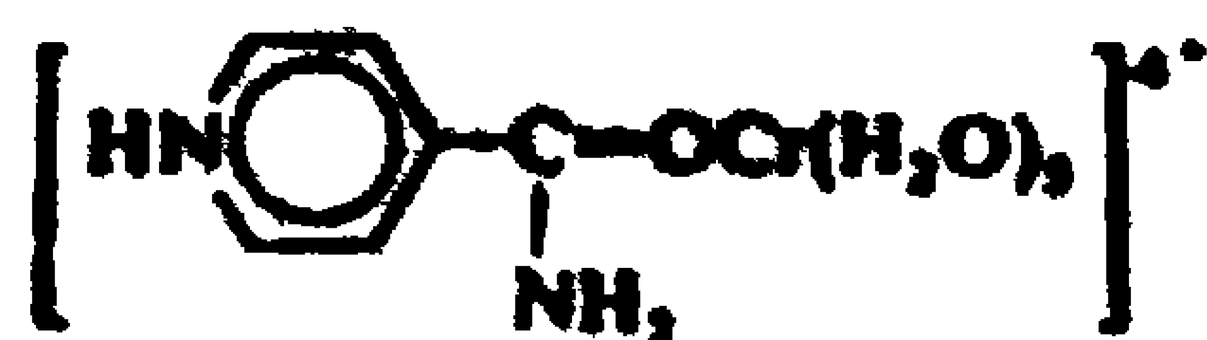
$$Co(III) - L - Ru(II) \rightarrow Co(II) - L - Ru(III)$$

لقد وجدا إن المعقد الآتي المحتوي علـــى مجموعـــة CH_2 بـــين مجموعـــة الكوبوكسيلات والحلقة الأرومانية قد عانى إنتقالاً ألكترونياً ممـــاثلاً بســـرعة أوطأ كثيراً $(k \sim 2\times10^{-2}S^{-1})$



ولا شك أن الفرق يعزى لدرجة كبيرة إلى أعتراض سبيل الترابط π بين ذرتي الفلزين . وفي الواقع إنتقال الألكترون في المعقد الأخير قد يحصل بواسطة مسلك آخر مختلف . بينت النماذج الجزيئية لهذا المعقد أن مجموعة الكربونيل تكون قريبة من غيمة π للحلقة وهكذا يتم تجاوز رابطة CH_2 سهياً في عملية الإنتقال الألكتروني .

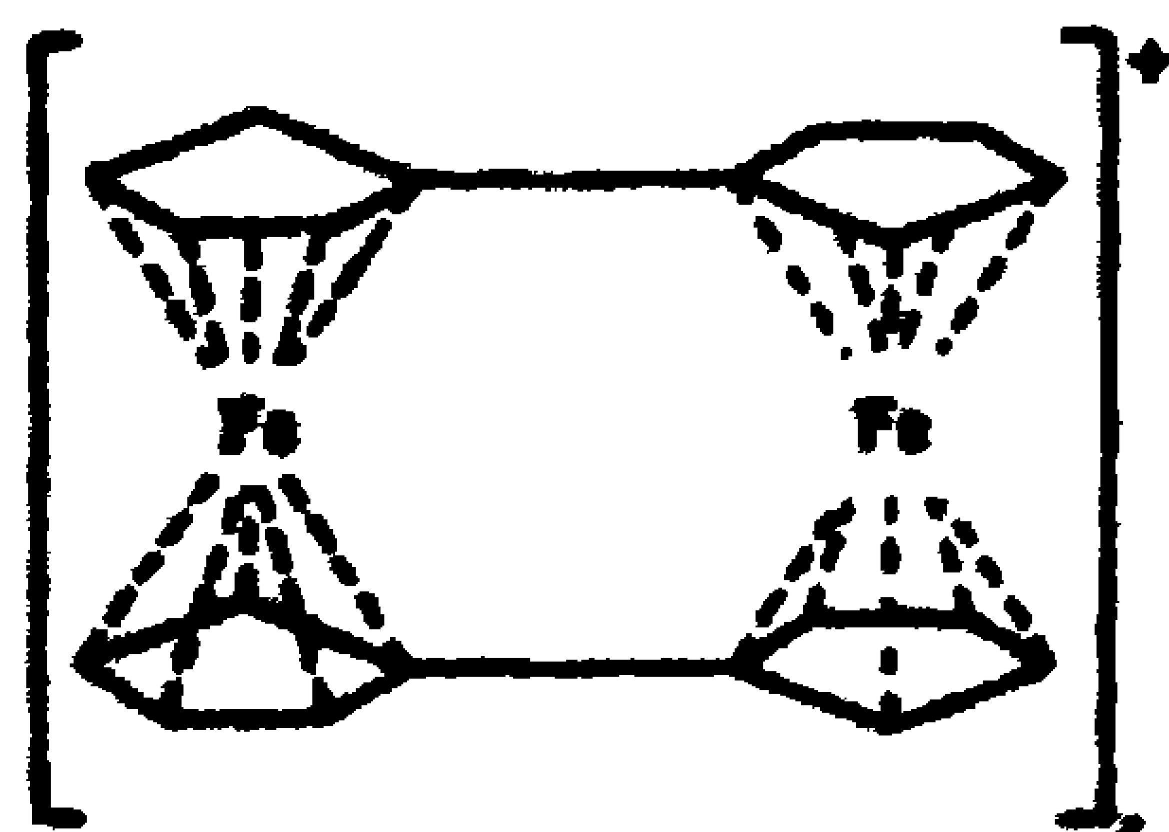
تعد المعقدات المتناظرة المحتوية على تكافؤ مخـتلط ذات أهميـة نظرية كبيرة بسبب علاقتها القريبة بظاهرة النقل الألكتروني . للمعقد



حزمة امتصاص عند **1560nm** وهي حزمة لا تظهر في المعقدين **+4 , +6** المتفقين . لقد فسرت هذه الحزمة بمثابـة " حزمـة إنتقـال تكـافؤ داخلـي **intervalence** " متفقة مع E_1 .

وتفسير الطيف هـذا يعنـي أن حـالتي تأكسـد ذرتـي الفلـزين هما +2 , +3 وليس 2.5 , 2.5 . وفي الحقيقـة أظهـر طيـف الألكتـرون الضوئي للأشعة السينية لهذا المعقد حزماً تتفق مع نوعين مـن ذرات **Ru** ، بما يتفق مع هذا التفسير .

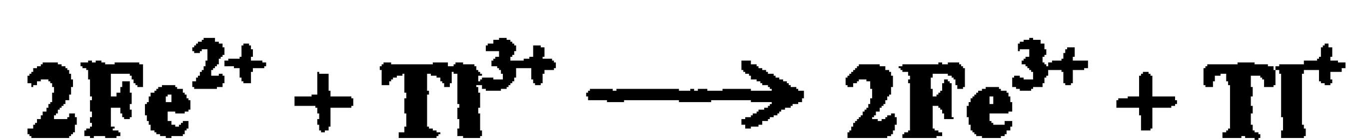
وعلى العكس من ذلك ، بينت طرق فيزيائية مختلفة أن ذرتي الحديد في المعقد ذي التكافؤ المختلط الآتي (المسمى **biferrocenylene**) متكافئان بدرجة أساسية ، وأن وصف حالتي التأكسد **+2.5 , +2.5** يبدو مناسباً .



وحتى هذا الوقت لا توجد قواعد جيدة لتهجـين مـدى التـأثير الألكترونـي المتبادل بين ذرات الفلزات في المعقدات المتعددة النواة .

حالات تأكسد وسيطة غير مستقرة :

إن تفاعلات تأكسد – إختزال التي تتضمن تغيرات في حالة التأكسد تزيد عن وحدة واحدة تشمل أحياناً مركبات وسيطة في حالات تأكسد غير معتادة . فعلى سبيل المثال ، إن تفاعل Tl^{3+} مع Fe^{2+}



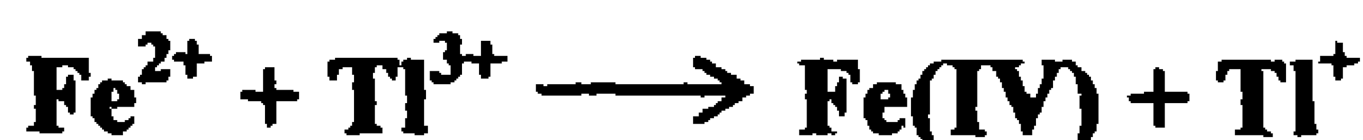
$$2Fe^{2+} + Tl^{3+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + Tl^{+}$$

هو من الدرجة الأولى لكل من المادتين المتفاعلتين وذلك خلال الجزء الأول من التفاعل ، مما يفترض تكون إما Tl(II) أو Fe(IV) بمثابة مركب وسطي :



$$Fe^{2+} + Tl^{3+} \longrightarrow Fe^{3+} + Tl(II)$$

or



$$Fe^{2+} + Tl^{3+} \longrightarrow Fe(IV) + Tl^{+}$$

وعند إضافة المادتين الناتجتين Tl^{+} , Fe^{3+} إلى مزيج التفاعل ، لوحظ أن Fe^{3+} وليس Tl^{+} يؤدي إلى نقصان معدل سرعة التفاعل . وهذه النتيجة تتفق مع الميكانيكية الآتية :



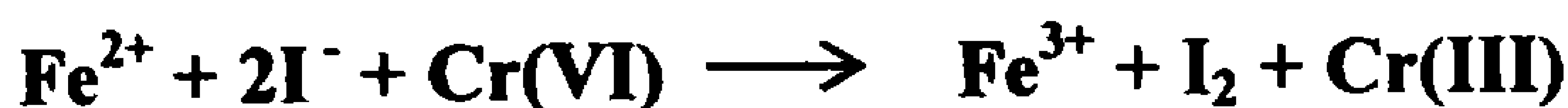
$$Fe^{2+} + Tl^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Tl(II)$$



$$Tl(II) + Fe^{2+} \longrightarrow Tl^{+} + Fe^{3+}$$

وهي لتفاعل الكروم السداسي التكافؤ مع أيون الأيوديد وأيون الحديد الثنائي التكافؤ في محلول حامضي مخفف بعض السمات الجديرة بالملاحظة . كما أن أكسدة أيون الأيوديد بواسطة الكروم السداسي التكافؤ بطيئة أعتيادياً ، لكنها بوجود أيون الحديد الثنائي التكافؤ ، الذي يتأكسد بسرعة بواسطة أيون الكروم السداسي التكافؤ ، يتكون اليود بسرعة .

ولقد وجد أن الحديد الثلاثي التكافؤ لا يؤكسد أيون الأيوديد بسرعة في المحلول الحامضي المخفف ، وبذلك نستنتج أن مركباً وسطياً فعالاً ، وربما حالة تأكسد وسطية للكروم ، هي المسؤولة عن أكسدة أيون الأيوديد . وعند وجود كمية زائدة من أيون الأيوديد ، يتأكسد وزنان متكافئان من أيون الأيوديد لكل مول من أيون Fe^{2+} :



$$Fe^{2+} + 2I^- + Cr(VI) \longrightarrow Fe^{3+} + I_2 + Cr(III)$$

وهذه النتيجة تفترض أن أول مركب وسطي فعال يتكون هو Cr(V)



$$Fe^{2+} + Cr(VI) \longrightarrow Cr(V) + Fe^{3+}$$

وأن أيون الأيوديد يختزل Cr(V) إلى Cr(III) :



$$Cr(V) + 2I^- \longrightarrow Cr(III) + I_2$$

ولم يعرف ما إذا كان التفاعل الأخير يتضمن تكون المركب الوسطي Cr(IV) أم لا . إن أكسدة أيون الأيوديد هذه بوجود Fe(II) هي مثال لتفاعل محثث **induced reaction** .

" الأسئلـــــة "

1- رتب المعقدات الآتية حسب تسلسل أزدياد فعاليتها :

$Fe(H_2O)_6{}^{3+}$, $Cr(H_2O)_6{}^{3+}$, $Y(H_2O)_6{}^{3+}$, $Al(H_2O)_6{}^{3+}$, $Sr(H_2O)_6{}^{2+}$, $K(H_2O)_6{}^{+}$

2- فسر لماذا يحفز الآتي بواسطة Co^{2+} .

$$Co(NH_3)_6{}^{3+} + 6CN^- \longrightarrow Co(CN)_6{}^{3-} + 6NH_3$$

3- يوجد للمركب $Pt(NH_3)_2Cl_2$ أيسومران وهما A , B . عند معاملـة A مع الثايويوريا (tu) يتكون $Pt(tu)_4{}^{2+}$. وعند معاملـة B مـع الثايويوريا يتكون $Pt(NH_3)_2(tu)_2{}^{2+}$. شخص هذين الأيسـومرين وفسر البيانات الواردة .

4- استنتج باستعمال تأثير ترانز ناتج تفاعل مولين من أثيلين ثنائي أمين مع مول واحد من $PtCl_6{}^{2+}$.

5- " في العادة يعطي تفاعـل $CrCl_3$ مـع سـائل الأمونيـا المركـب $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ بدرجة رئيسة ، غير أنه بوجود كمية أثارية من KNH_2 ، فالناتج الرئيسي هو $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ " فسر هذه العبارة.

6- اقترح طريقة لتحضير المعقد $(NC)_5Fe\text{-}CN\text{-}Co(CN)_5{}^{6-}$.

7- تعد أكسدة Sn(II) بواسطة Fe^{3+} من الدرجة الأولـى لكـل مـادة متفاعلة . كيف تحدد ما إذا كان أيون Sn(III) مشمولاً بمَيكانيكيـة التفاعل ؟

8- اقترح طرقاً لتحضير أيسومرات $PtNH_3Py(NO_2)Br$ الثلاثة .

9-- قد يعبر عن معدل سرعة التبادل الألكتروني في المحلـــول المـــائي لنظام V(II) – V(III) بمثابـــة $Rate = k(V^{II})(V^{III})$ ، حيـــث k يبين الأعتماد الآتي على تركيز أيون الهيدروجين

$$k = a + \frac{b}{(H^{+})}$$

فسر هذه النتيجة بدلالة مسلكي تفاعل متوازنين . [تلميح : أن التحلل المائي لأيون فلز مائي هو في الواقع تأين لأحد حوامض برونستد] .

الباب الثامن
ميكانيكية تفاعلات أيون - المعقد
في العناصر الانتقالية

البـــاب الثامـــن

ميكانيكيـــة تفاعـــلات أيـــون - المعقـــد في العناصـــر الانتقاليـــة

مقدمـــة :-

ذكرنا سابقاً بأن تفاعلات الاستبدال في ايونـات الفلـز المائيـة كما في المثال :



$$[M(H_2O)_6]^{n+} + L \rightleftharpoons [M(H_2O)_5L]^{n+} + H_2O$$

لا تحدث جميعها تلقائياً حتي ولو تبين من ثابـت الاسـتقرار بـأن الاتزان يتجه نحو جهة اليمين . تلك المعقدات التي تبلغ حالة الاتـزان فيهـا بسرعة وفي اقل من دقيقة واحدة مثلاً .

وتدعي المعقدات الفعالة (Labile) بينما المعقـدات التـي تكـون عمليـة اسـتبدال الليجانـد فيهـا بطيئـة تسـمي بالخاملـة (inert) وهذان الاصطلاحان "فعـال" وخامـل يختصـان بالحركيـة ويجـب ان لا يخلط بينها وبـين الاسـتقرارية (Stability) التـي يقصـد الاسـتقرارية الثرموداينميكية عندما تكون غير محددة .

ولهذا من الممكن الحصول علي معقدات غير مستقرة لكنها خاملة . أو بالعكس مستقرة لكنها فعالة . مثال ذلك . تعـد امينـات الكوبلـت غيـر مستقرة ثرمود يناميكيا فـي المحلـول الحامضـي بالنسـبة إلـى تكـوين $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ والاوكسجين . ومحاليل كهذه يمكن حفظها لعدة ايـام عنـد درجة الحرارة الاعتيادية دون تفكك ملحوظ اي ان معـدل سـرعة التفكـك منخفض جداً لكون لكون المعقدات خاملة .

كما أن قياسات معدل سرعة تفاعل المركبات المعقدة تزودنا بمعلومات تتعلق بميكانيكية التفاعل.ولقد تم إجراء العديد من دراسات الحركية لأنظمة كهذه . لكن سنقتصر هنا علي الاستنتاجات العامة التي تم الحصول عليها .

وبالإمكان دراسة المعقدات الخاملة بسهولة من الناحية الحركية بوساطة ما يسمي الطرق الستاتيكية (الساكنة) . تمزج المتفاعلات ويقاس معدل سرعة التفاعل مع الزمن باستخدام طرق الطيف الضوئية مثلاً . وذلك بتعقب الزيادة والنقصان في تركيز فصائل معينة .

والمعقدات الفعالة أكثر صعوبة في دراستها . وباستخدام نظام الجريان يمكن مزج المتفاعلات بفترة زمنية اقل من العملية التقليدية "المزج الساكن" والحصول علي الملاحظات بالنسبة للتفاعلات السريعة المعتدلة .

أما التفاعلات السريعة جداً فتتطلب تكنيكاً خاصاً كطرق الاسترخاء وبهذه الطرق يتغير موقع الاتزان فجأة بوساطة درجة الحرارة أو بالارتفاع المفاجيء للضغط مثلاً وتقاس السرعة للرجوع الي حالة الأتزان الجديدة .

<u>أولاً : المعقدات الخاملة والفعالة :</u>

أقترح توبي بأنه يتطلب وجود مدار واحد فارغ من d على الأقل للحصول على الفعالية وذلك بالنسبة لمعقدات المدار – الداخلية (حسب تسمية رابطة التكافؤ) .

ويمكن تصور عملية الاستبدال بأنها إضافة ليجاند جديد لتكــوين معقد نشط سباعي التناسق والذي يحرر بعد ذلك أحد ليجانداته الأصلية، وعند عدم وجود مدار فارغ فان طاقة التنشيط لتكوين معقد نشط ستكون مرتفعــة وسرعة التفاعل بطيئة .

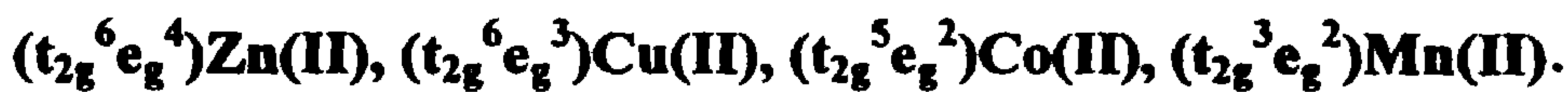
واستخدم باسولو بيرسن فكرة المجال البلوري لوضع علاقــة بــين الفعالية والنظام الالكتروني d وبهذه الطريقة تقارن طاقة الاستقرارية للمجال البلوري مع طاقة استقرارية المعقد المنشط (أي النظام الالكتروني للجزيئات المتفاعلة المؤدية للتفاعل دون اللجوء غلى طاقة إضافية) .

فإذا كانت **CFSE** للمعقد الأولى أكبر بكثير من المعقد المنشّط فيكون المعقد خاملاً، ولكن إذا كان الفرق بين **CFSE** صغيراً فيكون المعقد فعالاً . فلو فرضنا مثلاً أن معقد ثماني السطوح حساب الفرق في **CFSE** لأنظمة **d** الالكترونية المختلفة، وهذه الفكرة هى تقريبية لكنها على الأقل تقــود غلــى علاقات مفيدة .

وفي كل من المعقد الأولي والمعقد المنشّط تكون قيمه **CFSE** صفراً بالنسبة لأيونات d^0 , d^5 , d^{10}، فلذلك تكون معقدات هذه الأنظمة الالكترونية فعالة وبالطريقة نفسها سيهمل التغيــر فــي **CFSE** فــي الحــالتين d^1 , d^2 وحالات البرم – العالي d^6 , d^7 , d^9 .

وينــتج عــن ذلــك معقــدات فعالــة، وحســب فكــرة **CFSE** يتوقع معقدات فعالة بالنسبة إلى الأنظمة الألكترونيــة d^3 (t_{2g}^3)، $(t_{2g}^6e_g^2)d^8$ والبــــرم – المــــنخفض و $(t_{2g}^4)d^4$ و $(t_{2g}^5)d^5$ أو $(t_{2g}^6)d^6$. أمــــا الترتيــب التنــازلي لمعــدل أســرع التفاعــل للمعقــدات الخاملــة فهو $d^6 > d^3 \approx d^0 > d^4 > d^5$.

وعموماً يدعم الترتيب التنازلي هذا من قبل معدلات الأسرع التجريبية، ويستثنى من ذلك النظام الالكتروني d^8 . تعد معقدات النيكل (II) ذات ترتيب الكتروني $t_{2g}^6e_g^2$ ، وبصورة عامة، فعالة على الرغم من أن معدل سرعة تفاعلاتها أيضاً عادة مما في



$(t_{2g}^6e_g^4)Zn(II), (t_{2g}^6e_g^3)Cu(II), (t_{2g}^5e_g^2)Co(II), (t_{2g}^3e_g^2)Mn(II).$

وكقاعدة عامة تتفاعل معقدات الأنظمة رباعية التناسق بصورة أسرع من أنظمة سداسية التناسق، وتعزى فعاليتها الكبيرة غلى سهولة تكون المركبات الوسطية الخماسية التناسق والتي لا تلبث أن تتكسر مع تحرر أحد الليجاندات المترابطة أصلاً، وسنتناول الآن تفاعلات الأستبدال للمعقدات السداسية والرباعية التناسق .

<u>ثانياً : تفاعلات الأستبدال لمعقدات الفلز :-</u>

التفاعلات التي سنتناولها بصورة عامة هى من النوع :



$$MX_5Y + L \longrightarrow MX_5L + Y$$

ولهذه التفاعلات يمكن توضيح نوعين من الميكانيكية المحددة، إذا كان المركب الوسطي المتكون في خطوة إيجاد – السرعة ذا عدد تناسقي أقل مما في المعقد الأصلي فحينئذ يدعى بميكانيكية التفكك (الرمز D) ، وبعبارة أخرى تكتب الميكانيكية بالصورة الآتية :



$$MX_5Y \xrightarrow{slow} MX_5 + Y$$

ويعقب هذا:



$$MX_5 + L \xrightarrow{fast} MX_5L$$

وتمثل العملية الأولى من هذه الميكانيكية خطوة إيجاد – السرعة، ومعدل سرعة اختفاء MX_5Y يتناسب مع تركيز هذا الفصيل، وبما ان خطوة

إيجاد – السرعة تتضمن تفاعلاً واحداً لذا تدعى العملية بأحادية الجزيئة ويستعاض عن هذه العملية بأكملها بالرمز S_N1 .

ويعني ذلك استبدال نيوكليوفيلي أحادي الجزيئة . أما الميكانيكية البديلة لتلك فهي التي تتضمن خطوة إيجاد معدل السرعة وتكوين مركب وسطي ذا عدد تناسقي اعلى للمركب الأولي، وتدعى هذه العملية بميكانيكية الأتحاد (الرمز A) وتكتب هذه العملية بالصورة :



$$MX_5Y \xrightarrow{slow} MX_5YL$$



ويعقب هذا :

$$MX_5YL \xrightarrow{fast} MX_5L + Y$$

ويتناسب معدل اختفاء MX5Y مع تركيز كل من Mx_5Y و L . وهذه العملية هي ثنائية الجزيئة، وتدعى ميكانيكية هذه العملية بـ S_N2 . أي استبدال نيوكليوفيلي ثنائي الجزيئة .

ونجد ان هاتين العمليتين تمثلان الحالة القصوى، وأي تفاعل كيميائي معين يمكن أن يستمر بطابع S_N1 مثلاً يشتمل على كسر أصرة M – Y ولهذا الأولوية في الأهمية، لكن الليجاند L يمكن أن يوجد في كرة التناسق لـ M قبل تكوين المركب الوسطي ذي التناسق – خمسة .

وفي السلسلة الانتقالية الأولى تكون تفاعلات الاستبدال لأيونات $Cr(III)d^3$ الخاملة وأيونات $Co(III)d^6$ بطيئة مما تسهل عملية قياسات السرع، ولقد أدى هذا إلى إعطاء مقدار كبير من المعلومات تخص تفاعلات الاستبدال لهذه العناصر .

ومن جهة أخرى أصبحت دراسات سرع المعقدات ذات الأيونات الفعالة ممكنة وذلك بفضل أجهزة قياس التفاعلات السريعة، ومن غير الممكن

في مجال هذا الكتاب أعطاء صورة وافية للدراسات كافة وسوف نقتصر فقط على بعض الأمور العامة المهمة .

ثالثاً : تفاعلات أستبدال المعقدات الثماني السطوح :-

الأستبدال في الأيونات المائية : أن تفاعلات الأستبدال الاساسية للأيونات المائية هى لأستبدال الماء بين الأيونات الموجبة المتميهة ومذيب الماء، ولقد أصبحت دراسات عدد من الأيونات المائية الموجبة سارية بأستخدام طرق الأسترخاء .

وفيما عدا بضع أيونات موجبة، منها Cr(III) و Rh(III) فان هذه التفاعلات تعد سريعة جداً، والترتيب العام هو كالآتي، بالنسبة للعناصر الواقعة في زمرة واحُدة والتي شحنة متماثلة مثال ذلك :

Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+} . فأن معدل التبادل **rate of exchange** يزداد مع زيادة حجم الأيون (Be^{2+} , $k \approx 10^2\ s^{-1}$; Ba^{2+}, $k \approx 10^9\ s^{-1}$) .

والأيونات ذات الشحنات الأعلى M^{3+} يكون تبادل الماء فيها أبطأ من M^{2+} و M^{+} ، والآن يتوقع ان تزداد شدة رابطة $M\text{-}OH_2$ مع زيادة الشحنة على **M** وتقل مع زيادة حجم **M** بالنسبة للأيونات ذات الشحنة الواحدة .

ويعقب هذا أذن كون كسر رابطة $M\text{-}OH_2$ أهم بكثير من تكوين رابطة جديدة في حالة الأنتقال **transition state** ، لهذا تبدو تفاعلات التبادل واضحة بصورة كبيرة بوساطة عمليات التفكك أو عمليات S_N1 .

أن معدل سرعة إزاحة جزيئات الماء بوساطة ليجاندات أخرى، بصورة عامة، تعتمد على تركيز ايون الفلز ولكن ليس على تركيز الليجاند

المضاف، أي أن ذلك يخضع لقانون معدل الرتبة الأولى، ومـن الغريـب أن معدل سرعة الاستبدال لأيون فلز مائي لا يتغيـر كثيـراً مـع طبيعـة الليجاند المضاف .

رابعاً : التفاعـلات المائيـة :

يبدو بأن إجراء تفاعلات الأستبدال في المحلول المائي تسري دائماً عبر تكوين معقد مائي وسطي، ولهذا التفاعل المائي أي :



$$[MX_5\,Y]^{n+} + H_2O \rightleftharpoons [MX_5(H_2O)]^{n+} + Y$$

ذات أهمية كبرى عند دراسة تفاعلات الأستبدال ولقد أجريت العديـد من هذه الدراسات على معقد الكوبلت (III) .

أما تسمية التفاعل بالتحلل المائي الحامضي (**acld hydrolysis**) فقد جاءت على الأغلب غير ملائمة، إذ يقصد من هذا الأصطلاح حصول التميه (**hydration**) تحت ظروف حامضية، والتفاعل هو :



$$[MX_5\,Y]^{n+} + OH^- \rightleftharpoons [MX_5(OH)]^{n+} + Y^-$$

ويدعى بالتحلل المائي القاعدي (**base hydrolysis**) .

وفي التفاعلات المائيـة (**pH < 4**) يوجـد الليجانـد الـداخل **H_2O** بتركيز ثابت عال (≈ **55.5**) بحيث أن قانون معدل الســرعة لا يسـاعدنا على القرار فيما لو كانت العملية الميكانيكية هى عملية التجمع **assoclative** أو عملية التحلل (**dissoclative**) .

فمعدل السرع الملحوظ تعتمد بالطبع علـــى تراكيـــز $[MX^5Y]^{n+}$ فقط، ولكي نقرر أية ميكانيكية هى أكثر أهمية يتوجب دعم لك بأثبـــات مـــن عملية التميه ذات العلاقة الوثيقة بالأيونات .

وتعـــد عمليـــة التفكـــك هـــى المتوقعـــة إذا اتصـــلت مجـــاميع ضـــخمة مـــع الكوبلـــت مسـببة بعـــض التـــوتر **Steric strain** وتعيـــق أحتمالية تجمـــع مركـــب وســـطي ســـباعي التناســـق، إلـــى هـــذا الحـــد اجريت دراسات تخص معدل ســـرع التحلـــل المـــائي $[Co(LL)_2Cl_2]^+$ إذ تمثل **LL** ليجانداً كيليتيا يشتق مـــن ايثلـــين ثنـــائي أمـــين ، والحقيقـــة أن معدل سرعة الأستبدال هو :



$$[Co(LL)_2Cl_2]^+ + H_2O \longrightarrow [Co(LL)_2Cl(H_2O)]^{2+} + Cl^-$$

وقد وجدت بأنها مع حجم الليجانـــد **L L** – بينمـــا عمليـــة التفكـــك واضحة، وقد لا تبدو التأثيرات الفراغية مهمة فقـــط، إذ أن عوامـــل الحـــث **(inductive effects)** تساعد أيضاً على عملية التفكك من قبـــل ليجانـــدات سريعة الإستبدال، مسببةً زيادة في الكثافة الالكترونية على أيـــون الكوبلـــت ومعجلة بتفكك أيون الكلوريد .

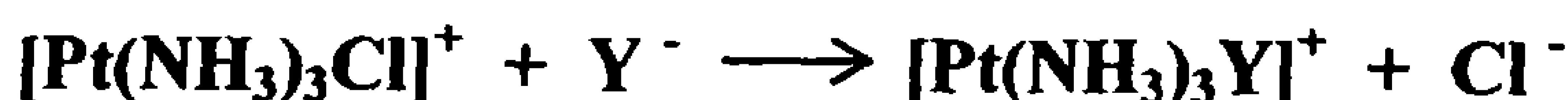
وثمة أدلة أخرى تشير إلى أن عمليات التفكك هى المفضلة وتأتي من مقارنة معدل سرعة تفاعل المعقدات المائية التي لهـــا ليجانـــدات متشـــابهة وشحنات مختلفة، فتفاعل $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ مع الماء مثلاً هو برتبـــة 10^3 مرة أسرع من تفاعل $[Co(NH_3)_5Cl]^{2-}$.

وزيادة الشحنة على المعقد يتوقع أن يزيد من قوة آصرة فلز – ليجاند ويمنع أنشطار الرابطة بينهما، كما وتسهل ترابط ليجاند سابع وتقوي عمليـــة

التجمع، وحقيقة عملية الاستبدال تحدث بصورة أبطأ مع الأيونات المشحونة بشحنات عالية مشيرة إلى عملية D .

خامساً : تفاعلات الاستبدال في المعقدات الرباعية :-

تعد معقدات البلاتين (II) رباعية مستوية لكنها خاملة لهذا حظيت بدراسة تفصيلية مكثفة . أن معدل سرعة تفاعلات الأستبدال في كيمياء البلاتين غير حساسة نحو الشحنة على أيون المعقد مما يشير إلى أهمية كلاً من عميلة كسر الآصرة وتكوينها، إضافة إلى ذلك حاصل الحركية هي ذات رتبة ثانية (second order) مع وجود حدين لقانون معدل السرعة مثال ذلك، معدل سرعة التفاعل هو :

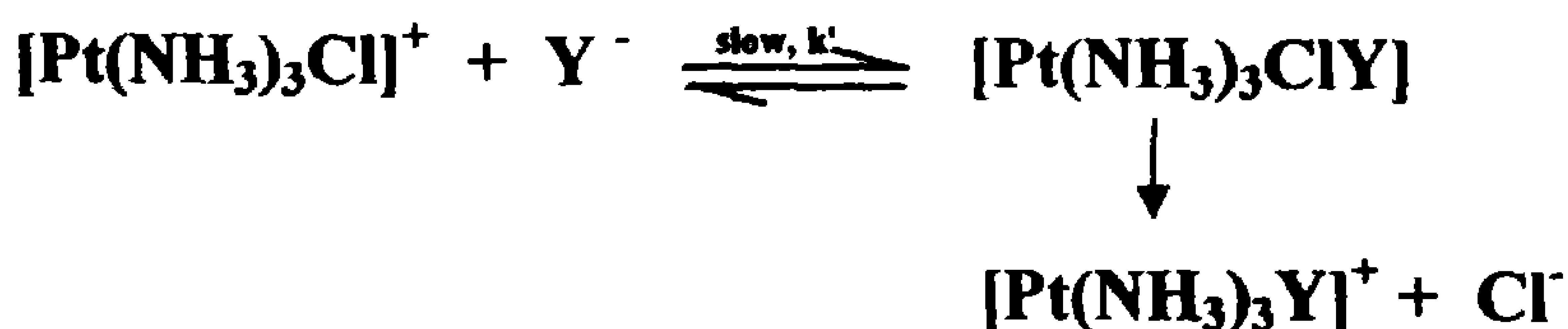


$$[Pt(NH_3)_3Cl]^+ + Y^- \longrightarrow [Pt(NH_3)_3Y]^+ + Cl^-$$

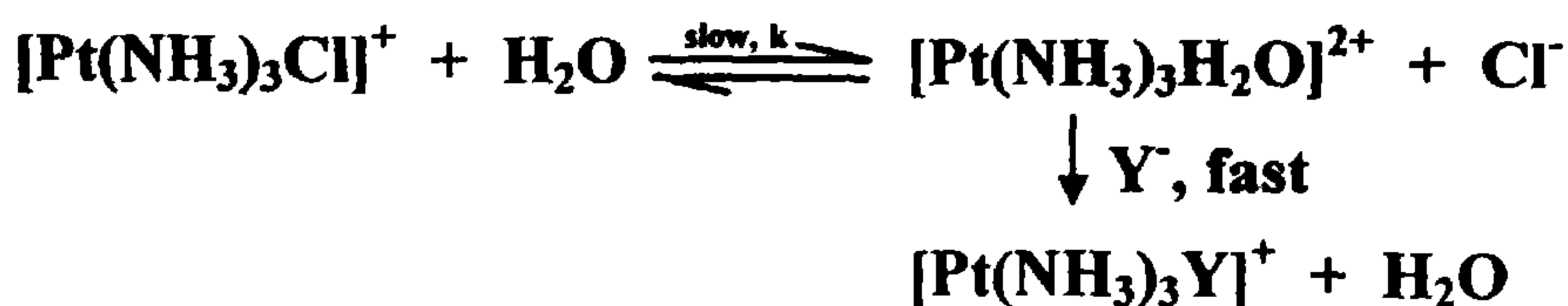
وقد أعطي من المعادلة :

$$Rate = k[Pt(NH_3)_3Cl^+] + k'[Pt(NH_3)_3Cl^+][Y^-]$$

ويعني قانون معدل السرعة هذا بأن التفاعلين يستمران بمسلكين متوازيين، أحدهما يتضمن Y^- في خطوة إيجاد – معدل السرعة، بينما يتضمن الآخر المذيب، وتتوضح الميكانيكية كما مبين فيما يلي :



$$[Pt(NH_3)_3Cl]^+ + Y^- \underset{}{\overset{slow,\ k'}{\rightleftharpoons}} [Pt(NH_3)_3ClY] \downarrow [Pt(NH_3)_3Y]^+ + Cl^-$$

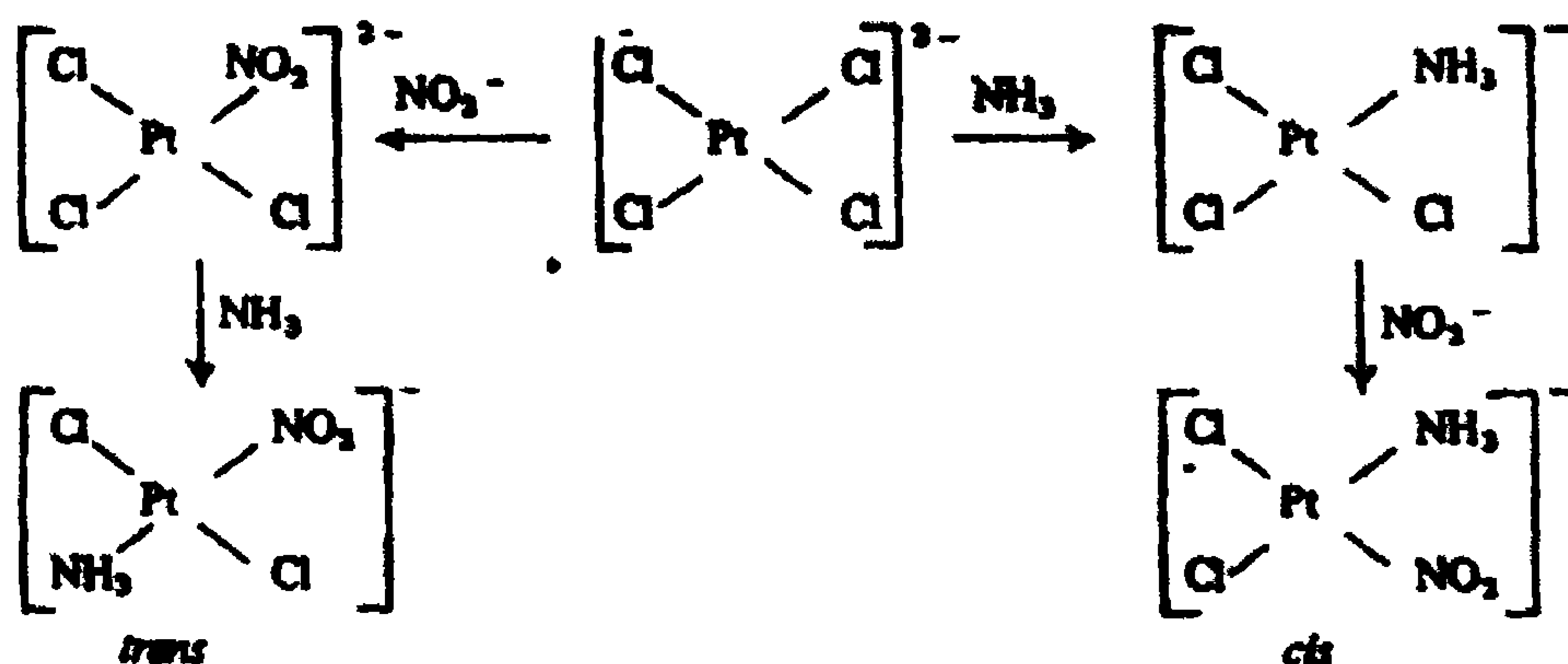


$$[Pt(NH_3)_3Cl]^+ + H_2O \overset{slow,\ k}{\rightleftharpoons} [Pt(NH_3)_3H_2O]^{2+} + Cl^- \xrightarrow{Y^-,\ fast} [Pt(NH_3)_3Y]^+ + H_2O$$

ونعتقد أن كلا المسلكين يستمران بوساطة عملية التجمع A ، ويحتويان على المركب الوسطي ثنائي الهرم المثلثي .

تأثير ترانز (Trans Effect) :-

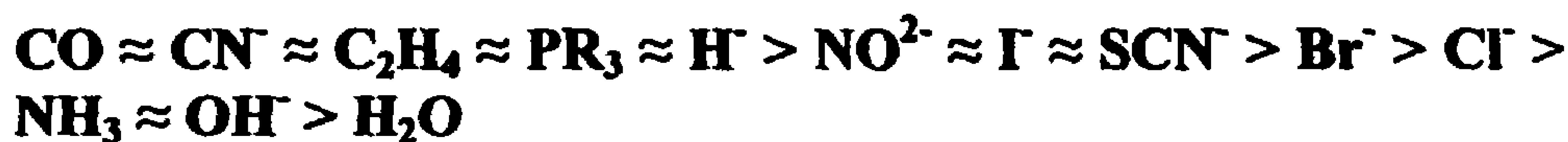
ويعد تأثير ترانز واحداً من الخواص المهمة جداً لتفاعلات معقدات البلاتين (II) ويخص هذا تأثير مستبدلات ترانز على فعالية المجموعة المهاجرة (**leaving group**) في تفاعلات الأستبدال، كمثال على ذلك نعد المخطط التالي للتفاعل .



ونجد في هذا المخطط، النظام الذي يعامل فيه أيون $PtCl_4^{2-}$ مع الامونيا وأيون النتريت هو الذي يحدد أياً من الأيسومرين الناتجين للمركب $[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]^-$ هو المرجح .

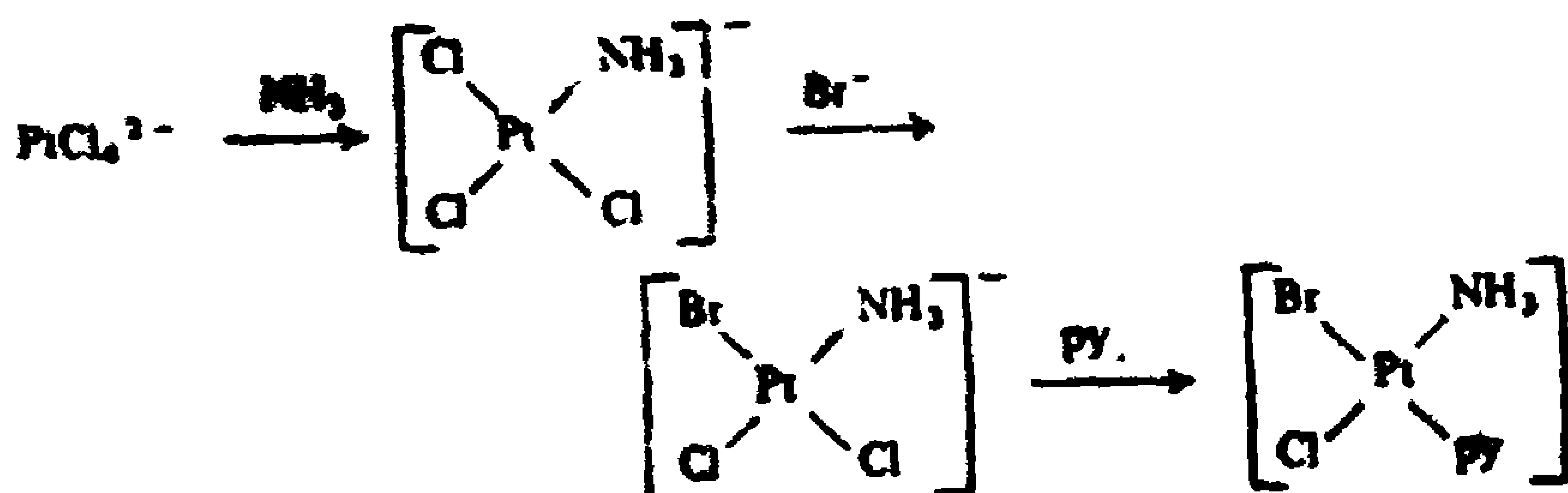
ويبدو أن أيون NO_2^- يتخذ من أيون الكلوريد ترانزا له في تفاعل $[PtCl_3(NO_2)]^{2-}$ مع الامونيا بينما في تفاعل $[PtCl_3(NO_3)]^-$ مع NO_2 فأن أيون الكلوريد هو الذي يتخذ من أيون الكلوريد ترانزا له .

أن ترتيب تأثير ترانز لهذه الليكاندات هــو اذن $NO^{2-} > Cl^- > NH_3$
ومن سير دراسة العدد الهائل من تفاعلات الأستبدال يمكن وضع سلسلة مــن الليكاندات وفق النقصان في تأثير ترانز كما يأتي :



$$CO \approx CN^- \approx C_2H_4 \approx PR_3 \approx H^- > NO^{2-} \approx I^- \approx SCN^- > Br^- > Cl^- > NH_3 \approx OH^- > H_2O$$

وفي الأمكان استعمال هذا الترتيب للتوقــع فــي طــرق تحضــير أيسومرات معينة، فلو عددنا تحضــير $[PtClBr(NH_3)py)]$ مــن $PtCl_4^{2-}$ فيمكن تحضير أحد الأيسومرات كما يأتي :-



وفي هذه السلسلة يحدث تفاعل مع Br^- كما هو مبــين لأن Cl^- لهــا تأثير فعال أكبر مما للأمونيا، والتفاعل مع البيريدين يستمر كما هو موضـــح لأن Br^- لها تأثير فعال أكبر من Cl^- أو NH_3 .

ومن الواضح أنه بتبديل كل من المادة الأولية وترتيب المتفــاعلات يمكن تحضير الأيسومرين الخرين المحتملين للناتج (أي عندما يكون كل من NH_3 و Cl ترانزاً إلى Br) .

أن النظريات التي حاولت شرح الترتيب الملاحظ لتأثير ترانز كانت على العموم مجرد مناقشة إذ لم تتوصل غلى تفسير قاطع، وعلى أي حال فأن

الليجاندات التي لها تأثير ترانــز، هــي تلــك التــي لهــا إمــا ميــزات تقبل π - عال π – high) (مثال ذلك C_2H4 CN-, CO) .

أو ميزات من σ قوي strong σ donor (إلى مدارات p للفلــز) (مثال ذلك H- ، pR_3) . ويحتمل أن يكون لأيون NO_2^- اسهام كبير فــي تقبل π لكن تأثير منح σ فيه ضعيف بالمقارنة مع CO و CN^- .

سادساً : تفاعلات التأكسد والأختزال :

أن التفاعلات التي ينتقل فيها الإلكترون من معقد غلى أخــر تكــون على نوعين من الناحية الميكانيكية وتسمى الأولـــى بعمليــة خـــارج الكــرة والأخرى بعملية داخل الكرة ، ففي عملية خارج الكرة يحتفظ كل معقد بطبقة التناسق اثناء أنتقال الالكترون .

كذلك تحدث بين المعقدات الخاملة، كما تكون تفاعلات الأستبدال أبطأ من تفاعلات انتقال الإلكترون، وعمليات داخل الكرة هيَ تلك التـــي تحــدث خلال ذرة أو مجموعة جسرية مشتركة بين كرتي التناسق للمعقدين ، وتحدث بين متفاعلات فعالة من حيث عمليات الأستبدال .

سابعاً : تفاعلات خارج الكرة :

يعد قانون معدل السرعة لهـــذه للتفـــاعلات أحـــادي الرتبَـــة لكـــل من المتفاعلين اللذين يكونان عادة خـــاملين، ويوجــد العديــد مـــن الأمثلـــة لهذه التفاعلات في حالة تفـــاعلات اســـتبدال الإلكتـــرون والتـــي لا تمثـــل الحاصل الكلي للتفاعلات الكيميائية .

عـد مـثلاً تفاعـل لاسـتبدال الالكتـرون بـين $[Fe(CN)_6]^{4-}$ و $[Fe(CN)_6]^{3-}$. يمكن دراسة معدل سرعة هذا الستبدال بتعلـيم **Labelling** أحد المعقدين بنظير الحديد المشع :



$$[Fe(CN)_6]^{4-} + [Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

سداسي سيانو حديدات (III) هو نظام منخفض – البرم d^5 . بينما سداسـي سيانو حديدات (II) واطئ البرم d^6 وكلاهما خاملان نحو الأسـتبدال، لهـذا يكون فقدان أو استبدال أيونات السيانيد قليلاً جداً .

ولما كان معدل عملية أبدال الإلكترون سريعاً جداً لهذا لا تعد أهميـة تكون معقد جسري نشط مهمة بل وتهمل وذلك لأن تكون معقد كهـذا هـو مجرد بلوغ لعملية الأستبدال، وثمة تفاعلات أخرى تسري بالطريقة نفسـها مبينة في الجدول التالي :

بعض تفاعلات خارج الكرة

التفاعلات	ثابت السرعة $(dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1})$
$[W(CN)_8]^{3-}$, $[W(CN)_8]^{4-}$	10^5
$[IrCl_6]^{2-}$, $[IrCl_6]^{3-}$	10^5
$[Mo(CN)_8]^{3-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$	10^4
MnO_4^{-} , MnO_4^{2-}	10^3
$[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$	10^2
$[Co(phen)_3]^{3+}$, $[Co(phen)_3]^{2+}$	1
$[Co(en)_3]^{3+}$, $[Co(en)_3]^{2+}$	10^{-4}
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$	10^{-12}

وتشير قيم ثوابت معدل السرع إلى مدى واسع لمعـــدلات ســـرعها وأما القيم المضبوطة فهى غيـــر مـــذكورة لـــن معظـــم التفـــاعلات تقـــاس تحت ظروف مختلفة .

أن عملية الأنتقال المباشر للألكترون بين المعقدات تعـــرض بعـــض تمارين نظرية مهمة، فقاعدة فرانك – كوندن (Franck – Condon) تنص على أن الأنتقالات الالكترونية تحدث بصورة انية مقارنة بزمن إعادة التنظيم الذري .

وبكلمة أخرى بأمكاننا التوقع بأن الالكترون يتحرك بســـرعة أكثـــر بكثير من الذرات في المعقدات، ففي معقـــدات سداســـي ســـيانو حديـــدات، طول الأصرة **Fe-C** أقصر في $[Fe(CN)_6]^{3-}$ مما في $[Fe(CN)_6]^{4-}$ وهذا لم يطرأ تحرك للذرات اثنـــاء نقـــل الالكتـــرون فـــأن آصـــرة **Fe-C** فـــي المعقد الجديد $[Fe(CN)_6]^{3-}$ المتكون تكون اطول مـــن قيمتهـــا فـــي حالـــة الأتزان لهذا الأيون .

وتكون آصرة **Fe-C** في المعقـــد الجديـــد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ المتكـــون اقصر مما في حالة الأتزان، وهكذا يكون كلا من هذين الأيـــونين الجديـــدين في حالة التهيج، أي بطاقة أعلى، ولهذا تبدو بأن الطاقة قد أستحدثت، وبمـــا أن لا يمكن حدوث مثل هذه الحالة (حسب قاعدة حفظ الطاقة) .

ولهـــذا تكـــون طاقـــة التنشـــيط اللازمـــة ليتـــزود بهـــا التفاعـــل هى الطاقة الضرورية لتوليـــد حالـــة الأنتقـــال، حيـــث يحملكـــل فصـــيل أتجاهات واحدة، وبما أن أطوال الاصرة لا تختلف كثيراً عن بعضـــها فـــي $[Fe(CN)_6]^{4-}$ و $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ، لذا يلزم فقط طاقة تنشيط صغيرة ينتقـــل بوساطتها الالكترون بسرعة تماماً .

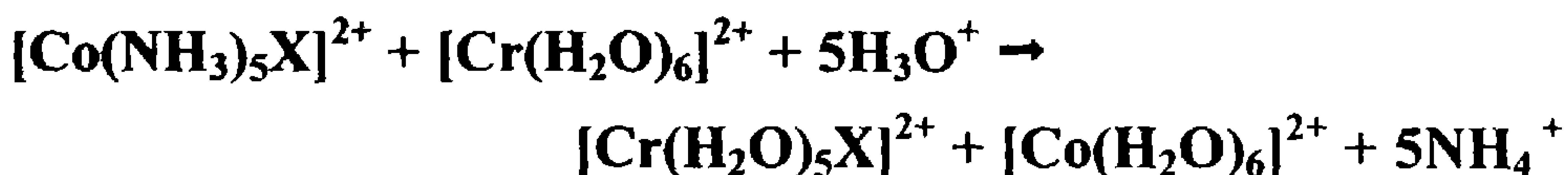
أن عملية الابدال بين $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ و $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ بطيئة جداً في الوقت الذي لا يوجد اختلاف كبير في اطوال الاصرة . لهذا ينبغي البحث عن تتفسير اخر للفرق المهم في معدل التفاعل.وفي حالة لمين الكوبلت تختلف المعقدات كثيراً في البنية الالكترونية .

فالمعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ حالة الاستقرار $t_2g\ ^5e_g\ ^2$. من هذا يبدو بان التغيرات في النظام الألكتروني . وكذلك في أطوال الآصرة يجب أن تحدث في أنظمة كهذه قبل إنتقال الألكترون .

ثامناً : تفاعلات داخل الكرة :-

تتضمن الميكانيكية في هذه التفاعلات معقداً جسرياً يتكون من استبدال ليجاند في أحد المتفاعلين بالمتفاعل الآخر ويتكون جسر في حالة بقاء الليجاند المستبدل متآصراً بأيون الفلز الأصلي وكذلك مع الأيون الجديد . وتنتقل المجموعة الجسرية عادة مع الألكترون . لهذا فوجودها في الناتج من الأيون الجديد أي ليس تلك المتآصرة معه أصلاً – دليل على ميكانيكية الجسر .

ولا توجد أنظمة كثيرة مناسبة لدراسة هذه العملية الميكانيكية . والعامل المختزل المثالي هو Cr^{3+} لكونه فعالاً نحو الاستبدال ويكون معقدات الكروم (III) الخاملة . وعليه فأي انتقال يحدث في المعقد النشط . وتشمل العوامل المؤكسدة المناسبة Cr(III) , Co(III) , Pt(IV) . ولقد أوضح توبي العمومية للتفاعل كما يأتي :



$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} + 5H_3O^+ \rightarrow [Cr(H_2O)_5X]^{2+} + [Co(H_2O)_6]^{2+} + 5NH_4^+$$

وتكون علـــى مـــدى واســـع مـــن الأيونـــات الســـالبة العضـــوية واللاعضوية . وهكذا فالتفاعل بـــين $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ و $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ يؤدي إلى نقل الشحنة من أيون الكوبلت إلى الكروم . إضافة إلـــى ذلـــك إذا استعمل $^{36}Cl^-$ المعنون في أيون $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ وكان أيون كلوريد غير معنون موجود أيضاً في المحلول .

والذي يتفاعل مع Cr^{2+} سيحتوي الناتج على Cl^- المعنون فقط شرط أن يكون مصدر Cl^- من أيون الكوبلت الموجب فقط . إن المركب الوسطي الجســـري فـــي هـــذه التفـــاعلات يمكـــن أن يكتـــب $[(NH_3)_5Co^{III}\text{-}X\text{-}Cr^{II}(H_2O)_5]^{4+}$ أحياناً .

ويمكن عزل مركبات وسطية جسرية بحالة صـــلبة . مثـــال ذلـــك عند أكسدة $[Co(CN)_5]^{3-}$ (قد يكون هذا الأيون متميئاً) مع $[Fe(CN)_6]^{3-}$ فإن ملح الباديوم للأيـــون $[(NC)_5Fe^{II}CNCo^{III}(CN)_5]^{6-}$ أمكـــن فصـــله من مزيج التفاعل وذلك بعملية التبلور التجزيئي .

" الأسئلـــــة "

1- تكلم بالتفصيل عن المعقدات الخاملة والفعالة للعناصر الانتقالية .

2- وضح بالشرح والمعادلات تفاعلات الاستبدال لمعقدات الفلز .

3- اشرح بالتفصيل تفاعلات استبدال المعقدات الثماني السطوح .

4- اشرح شرحاً وافياً التفاعلات المائية للعناصر الانتقالية .

5- وضح تفاعلات الاستبدال في المعقدات الرباعيـة وذلـك بالشـرح والمعادلات .

6- اشرح بالمعادلات تأثير ترانز .

7- اكتب مذكرات وافية عن :

أ- تفاعلات التأكسد والاختزال .

ب- تفاعلات خارج الكرة .

ج- تفاعلات داخل الكرة .

المصطلحات العلمية

المصطلحـــات العلميـــة

Anti	نقيض
Antisymmetric	نقيض التناظر
Antibonding	نقيض التآصر
Additive	جمعي
Amorphous	غير بلوري
Auf bau principle	مبدأ البناء
Absorbance	امتصاصية
Apex	قمة او ذروة
Accommodation	تكيف
Bending	حني
Bond strain	شد آصري
Binding energy	الطاقة الرابطة
Bonding orbital	اوربتال آصري
Charge transfer	نقل الشحنة
Cis-	مقرون او سر
Conjugation	ترافق
Conformation	امتثال
Cuplanarity	استواء مشترك
Correlation	علاقة متبادلة او صلة
Coupling	ازدواج او تزاوج
Covalent bond	آصرة تساهمية
Cyclic	حلقي

Criterion	معيار
Correspondence	توافق، تطابق
Contribute	يساهم
Constitution	تركيب
Constituent	مكون
Concept	فكره
Cartesian coordinates	احداثيات ديكارتيه
Cubic system	نظام مكعبي
Configuration	تركيب
Coordinate axis	محور تناسق
Disintegration	تفتت او تحطيم
Dissociation	تفكك او تحلل
Differentiation	تمييز
Diastereoisomers	اضداد بصرية
Diamagnetism	دايا مغناطيسية او مغناطيسية عكسية
Diaryl	ثنائي آريل
Dimmer	دايمر
Discrete	متميز
Degeneracy	انحلال
Duality	ثنائية او مزدوجة
Dihedral	متقاطع او زوجي
Delocalized	منتشر
Defect	خلل

Disproportionation	لا نسبية
Distortion	انحراف او تشوه
Enanteomers	انداء بصرية
Empirical	تجريبي
Enolization	انوله
Excitiation	اثارة
Energetic	طاقي
Evolution	تطور
Electron affinity	الفة الكترونية
Exclusion principle	مبدأ الاستبعاد
Exponential	أسي
Enthalpy	انتالبي
Entropy	انتروبي
Exothremic	باعث للحرارة
Electrostatic	كهروستاتيكي
Electronegativty	كهرو سالبة
Entity	كينونة
Element of symmerty	عنصر تناظر
Film	رقاقة
Finger print	بصمة الاصبع
Frequency	تردد
Flexible	قابل للانثناء
Formal	شكلي او ظاهري

Factor	**عامل**
Ground state	**حالة السكون**
Group theory	**نظرية المجموعة**
Group	**مجموعة او زمره**
Graph	**رسم بياني**
Hindrance	**إعاقة**
Hybridization	**تهجين**
Hexagonal	**سداسي الوجوه**
Interchange	**تبادل داخلي**
Inversion	**انقلاب**
Identity operation	**عملية التطابق**
Interstitial	**خلالي او بيني**
Isomerism	**ايسومرية**
Irradiation	**تشعيع**
Induction	**حث**
Intermolecular	**جزيئي خارجي او بيني**
Inhibition	**تثبيط**
Linear combination	**اتحاد خطي**
Mirrorplane	**مستوي مرآوي**
Multiplicity	**تعددية**
Monoclinic	**احادي الميل**
Mirrorimage	**صورة مرآوية**
Micro	**مجهري**

Macro	عياني
Magntic susceptibility	حساسية مغناطيسية
Malleable	لين او طيع
Mechanism	ميكانيكية
Mobile	متحرك
Non bonding	لا آصري او غير آصري
Non spherical	كروي
Uodal	حدي
Normal	عمودي
Non-stoichiometric	لا نسبي
Order	رتبة
Overlap	تشابك
Orthognal	متعامد
Operator	مؤثر
Octet	ثمانية
Outermost	الا بعد
Orbit	مدار
Orbital	اوربتال
Paramagnetism	بارامغناطيسية
Porous	مسامي
Polynuclear	متعدد النواة
Polymorph	متعدد الاشكال
Parameter	وسيط

Penetration	نفوذ او اختراق
Principle axis	محور رئيسي
Perodicity	دورية
Quartet	رباعية
Quantized	مكمم
Quadrant	رباعي
Reduced	منقوص
Rule	قاعدة
Tadiography	تصوير بالاشعة
Rotation	دوران
Reflection	انعكاس
Radian	زاوية نصف قطرية
Reaonance	رنين
Radial	قطري
Resolution	فصل
Sterochemistry	كيماء فراغية
Spain	برم
Splitting	انفصام
Salvation	تمذوب
Square antiprism	معاكس موشوري مربعي
Sextet	سداسية
Subshell	غلاف ثانوي
Stationary	مستقر او ساكن

System	نظام
Specific	نوعي او تخصصي
Trans-	مفروق او ترانز
Transaction	انتقال
Type	نموذج او نمط
Two-fold	ثنائي المره
Unit cell	وحدة الخلية
Vertical	عمودي
Vibration	اهتزاز
Ability	قابلية
Acidity	حامضية
Actinides	أكتينات
Activity	فاعلية
Addition	إضافة
Addition Reaction	تفاعل إضافة
Alloy	سبيكة
Allotrope	تآصلي
Amalgam	ملغم
A nion	الأيون السالب
Anode	القطب السالب (آنود)
Antibonding	مضاد للتآصر
Antisymmetric	لا تناضر
Associated	مترابط

Basisity	**قاعدية**
Bent	**زاوي – زاوية**
Binding Energy	**طاقة الترابط**
Bond	**رابطة**
Bridged Transition state	**حالة إنتقالية جسرية**
Cataenation	**سلسلية**
Cattion	**الأيون الموجب (كاتيون)**
Chlorinating Agent	**عمل كلورة**
Contraction	**إنكماش**
Complex	**معقد**
Compound	**مركب**
Coordinate Bond	**رابطة تناقصية**
Coordination numder	**عدد التناسق**
covalent	**تساهمي**
cracking	**تكسير**
crystal	**بلورة**
cubic close-packed	**الرص المحكم المكعبي**
cyclic	**حلقي**
decay	**إنحلال**
decomposition	**تجزء (تحلل)**
deformation	**تشوية**
degeneracy	**تساوي الطاقة**
delocalised	**غير مركزي**

diagonal	**القاعدة القطرية**
diamagnetic	**دايا مغناطيسي**
dielectric constant	**ثابت العزل**
dipole moment	**عزم ثنائي الأقطاب**
distortion	**تشوه**
disproportion	**تأكسد وإختزال ذاتي**
distorted cube	**مكعب مشوه**
distorted tetrahedral	**رباعي السطوع المشوه**
electrochemical	**كهروكيميائي**
electrode	**قطب**
electronegativity	**الكهروسالبية**
electropositivity	**الكهروموجبة**
endothermic	**ماص للحرارة**
enthalpy	**إنثالبي**
equatorial	**استوائي**
exothermic	**طارد للحرارة**
frequency	**تردد**
fluorination	**فلورة**
formal charge	**شحنة شكلية**
free energy	**طاقة حرة**
free redical	**جذر حر**
gas	**غاز**
ground state	**حالة سكون أو استقرار**

hexagonal close packing	الرص المحكم السداسي
hybridization	تهجين
hydrated	متميه
hydrogen bridge	جسر هيدروجيني
hydrogen bond	رابطة هيدروجينية
inert	خامل
inversion	إنقلاب
isomerphism	تشابه بلوري
lanthanides	لانثانات
lattice	شبكية
linear combination	جمع أو إتحاد خطي
matrix	مصفوفة
mirror plane	مستوي مرآتي
multiplicity	متعدد
non bonding	غير رابطي
non stocheometric	لا نسبي
nuclear magnetic resonance	الرنين النووي المغناطيسي
nuclear spin	برم النواة
nutron diffraction	حود نيتروني
octahedral	ثماني السطوح
orbital	مدار
orthogonal	متعامد
paramagnetic	بارامغناطيسي

polar	قطبي
polarizabillity	الاستقطاب
polymetrisation	تبلمر
proton donor	واهب بروتون
proton acceptor	مستقبل بروتون
protolytic	بروتوني
quantum theory	نظرية الكم
quarter	رباعية
radial	قطري
red heat	درجة الاحمرار
reduction	إختزال
rhombic	معيني
solvate	تذويب
solvated electron	الكترون متمذوب
species	فصيلة
square pyramid	هرم مربع القاعدة
strain	توتر
symmetry	تماثل أو تناظر
tetrahedral	رباعي السطوع
terminal	طرفية
thermal decomposition	تجزئ حراري
trigonal bipymid	ثنائي الهرم المثلثي
Unpaired electro	الكترون منفرد

unsaturated	**غير مشبع**
valence	**تكافؤ**
valence electron	**الكترون تكافؤي**
volatile	**متطاير**
X-Ray	**الأشعة السينية**

الملاحق

الملاحـــــق

جدول رقم (1)

قيم f و g لبعض معقدات الفلزات الانتقالية

الليجاند	قيمة f	ايون الفلز	$Gx10^{-3}$
Br^-	0.72	Mn2+	8.00
CI^-	0.78	Ni2+	8.70
$POCI_3$	0.82	Co2+	9.00
$N3^-$	0.83	V2+	12.00
F^-	0.90	Fe3+	14.00
$(CH_3)_2SO$	0.91	Cu3+	15.70
$(CH_3)_2CO$	0.92	Cr3+	17.40
C_2H_5OH	0.97	Co3+	18.20
$C_2O_4^{2-}$	0.99	Ru3+	20.00
H_2O	1.00	Ag3+	20.40
$-NCS^-$	1.02	Ni4+	22.00
CH_3CN	1.22	Mn4+	24.00
C_5H_5N	1.23	Mo3+	24.60
NH_3	1.25	Rh3+	27.00
SO_3^{2-}	1.30	Pd4+	29.00
No_2^-	1.40	Tc4+	31.00
CN^-	1.70	Ir3+	32.00

جدول رقم (2)

قيم Δ° لبعض المعقدات الثمانية السطوح

الكتروونات d	ايون الفلز	$6Br^-$	$6Cl^-$	$6H_2O$	$6NH_3$	3en	$6CN^-$
1	Ti(III)	–	–	20400	–	–	–
2	V(III)	–	–	17700	–	–	–
3	V(II)	–	–	12600	–	–	–
	Cr(III)	–	13600	17400	21600	21900	26300
3	Mo(III)	–	19200	–	–	–	–
4	Cr(II)	–	-	13900	–	–	–
	Mn(III)	–	–	21000	–	–	–
5	Mn(II)	–	–	7800	–	9100	–
	Fe(III)	–	–	13700	–	–	–
6	Fe(II)	–	–	10400	–	–	33000
	Co(III)	–	–	18600	23000	23300	34000
	Rh(III)	18900	18900	27000	33900	34400	–
	Ir(III)	24900	23100	–	41000	41200	41400
	Pt(Iv)	29000	24000	–	–	–	–
7	Co(II)	–	-	9300	10100	11000	–
8	Ni(II)	7000	7300	8500	10800	11600	–
9	Cu(II)	–	–	12600	15100	16400	–

جدول رقم (3)

قيم B (Cm^{-1}) لبعض الأيونات في الحالة الغازية

النظام	الأيون	B
$3d^2$	Ti^{2+}	718
	V^{3+}	861
	Cr^{4+}	1039
	Sc^{+}	480
$3d^3$	V^{2+}	766
	Cr^{3+}	918
	Mn^{4+}	1064
$3d^4$	Cr^{2+}	830
	Mn^{3+}	1140
$3d^5$	Mn^{2+}	960
	Fe^{3+}	1090
$3d^6$	Fe^{2+}	1058
	Co^{3+}	1100
$3d^7$	Co^{2+}	971
$3d^8$	Ni^{2+}	1041

جدول رقم (4)

قيم وسيطي انتشار الشحنة

الليجاند	h_X	الفلز	K_M
F^-	0.8	Mn^{2+}	0.07
H_2O	1.0	V^{2+}	0.1
$CO(NH_2)_2$	1.2	Ni^{2+}	0.12
NH_3	1.4	Mo^{3+}	0.15
En	1.5	Cr^{3+}	0.20
$C_2O_4^{2-}$	1.5	Fe^{3+}	0.24
Cl^-	2.0	Rh^{3+}	0.28
CN^-	2.1	Ir^{3+}	0.28
Br^-	2.3	Co^{3+}	0.33
N^-_3	2.4	Mn^{4+}	0.50
I^-	2.7		

جدول رقم (5)

ملخص الخصائص الطيفية للسلسلة الأولي للفلزات الانتقالية

Ion	d configuration	Ground state term			No Of spin allowed – a bands expected
		Field free	Ovt. field	Tet. field	
Ti^{3+} V^{4+}	d^1	^2D	$^2T_{2g}$	^2E	1
V^{3+}	d^2	^3F	$^3T_{1g}$	$^3A_2$	3
Cr^{3+} V^{2+}	d^3	^4F	$^4A_{2g}$	$^4T_1$	3
Mn^{3+}	d^4	^5D	^5E_g	$^5T_2$	1
Fe^{3+} Mn^{2+}	d^5	^6S	$^6A_{1g}$	$^6A_1$	-
Fe^{2+}	d^6	^5D	$^5T_{2g}$	^5E	1
Co^{2+}	d^7	^4F	$^4T_{1g}$	$^4A_2$	3
Ni^{2+}	d^8	^3F	$^3A_{2g}$	$^3T_1$	3
Cu^{2+}	d^9	^2D	^2E_g	$^2T_2$	1

المراجع

المراجـــــع

1- ((**أساسيات كيمياء العناصر**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار طيبة للنشر والتوزيع – القاهرة 2006 .

2- ((**كيمياء العناصر الانتقالية**)) د. عائض بن سعد مرزن الشهدي ، د. محمد علي خليفة الصالح ، د. حسين محمد عبد الفتاح علي – العبيكان – الرياض – السعودية – 2005 .

3- ((**مبادئ الكيمياء العامة**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة 2003 .

4- ((**أسس الكيمياء غير العضوية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة 2006 .

5- ((**الكيمياء اللاعضوية (المقارنة التركيبية)**)) ترجمة د. مهدي ناجي الزكوم – جامعة البصرة – العراق – 1982 .

6- ((**الكيمياء اللاعضوية (النظري)**)) ترجمة د. عصام جرجس سلوي – جامعة الموصل – العراق – 1983 .

7- ((**الكيمياء غير العضوية**)) ترجمة د. حمد الله الهودلي ، د. منار فياص – منشورات مجمع اللغة العربية الأردني – 1983 .

8- ((**مبادئ الكيمياء اللاعضوية الحديثة**)) د. عبد الرازق جعفر – الجامعة الليبية – بنغازي – 1983 .

9- ((**المعقدات وعناصر الدورة الانتقالية الأولي**)) ترجمة د. وسام إبراهيم عزيز – جامعة الموصل – العراق – 1984 .

10- ((**كيمياء العناصر**)) د. مهدي ناجي الزكوم – جامعة البصرة – العراق – 1982 .

11- ((**المختصر الجديد في الكيمياء غير العضوية**)) ترجمة د. محمد الأمـــين صابر ، د. محمد بشير حسن ، أ.د محسن محمود مصطفي – جامعة ســبها – الجماهيرية الليبية – 1995 .

12- ((**أسس الكيمياء الفيزيائية**)) أ. د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشــر والتوزيع – القاهرة 2004 م .

13- ((**أسس الكيمياء التحليلية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجــر للنشــر والتوزيع – القاهرة 2005 .

14- Massey , A-G, " The Typical Element" Penguin 1992 .

15- Toth, L.E, " Transition on Metal Carbides and Nitrides " Academic Press . 2001 .

16- Collon, F-A and Wilkanson, G. " Advanced Inorganic Chemistry " Wiely 2002 .

17- Bartlett , N. " The Chemistry of the Nobel Gases " Elsevier , 1999 .

18- Nicholls, D. " complexes and First Row Transition Elements " Macmillan 1994 .

19- Schafer , H-L and Wilkenson , G " Basic Principle of Ligand Filed Theory " Wiley 1996 .

20- Drago, R-S " A modern Approach to Acid-Base Chemistry " J.Chem . Educ 1994 .

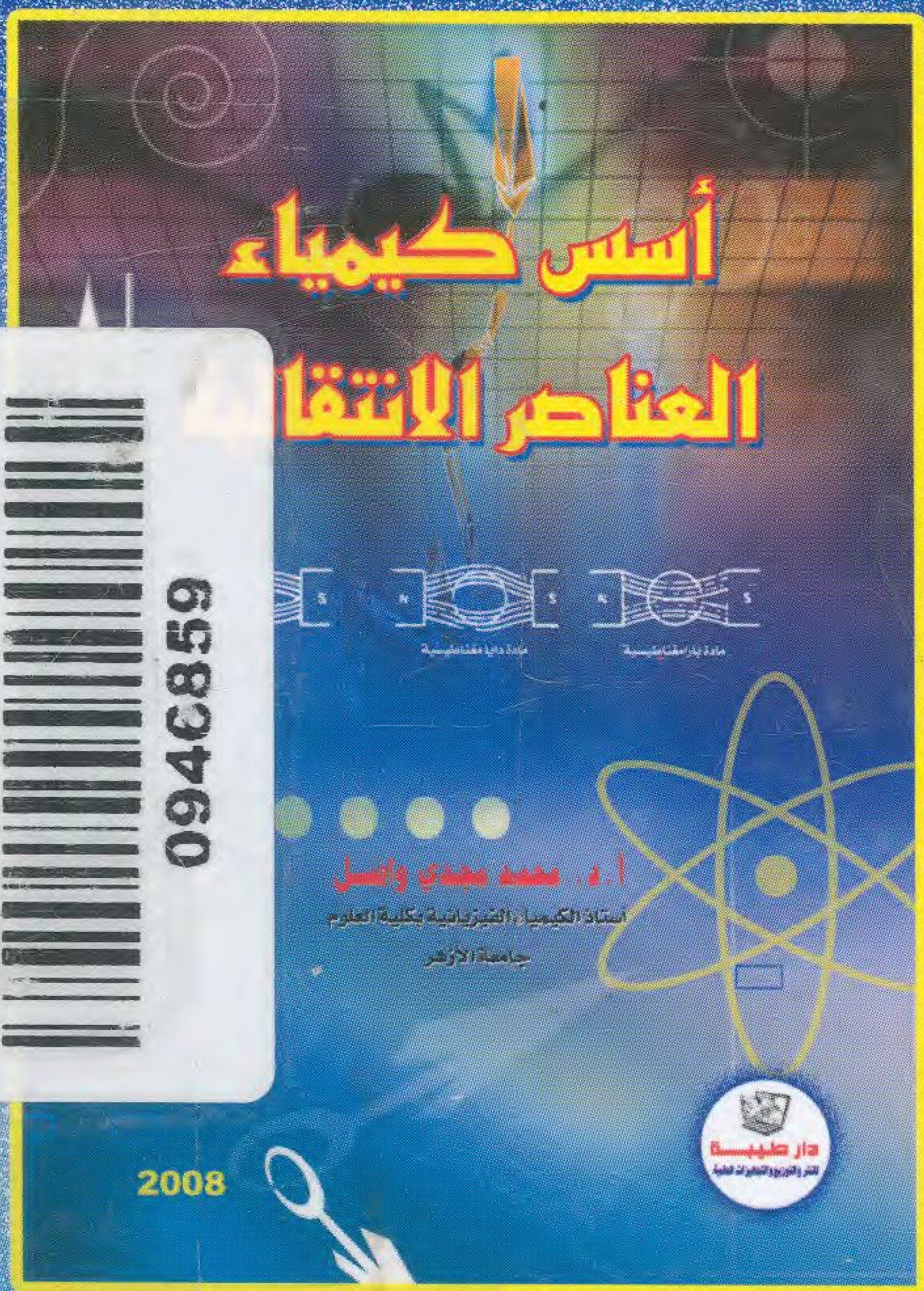
المحتويات

بسم الله الرحمن الرحيم

المحتويـــــات

الصفحة

تم بحمد الله وعونه



أسس كيمياء
العناصر الانتقا
مادة دايا مغناطيسية
مادة بارامغناطيسية
أ. د. محمد مجدي واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم
جامعة الأزهر
دار طيبة
2008